

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA CAROLINE DE SOUZA ZORZENÃO

EFEITO DAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES
DE PETRÓLEO

CURITIBA

2016

PRISCILA CAROLINE DE SOUZA ZORZENÃO

EFEITO DAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES
DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof^o. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Co-orientadora: Prof^a. Dr. Agnes de Paula Scheer

CURITIBA

2016

Zorzenão, Priscila Caroline de Souza

Efeito das frações de asfaltenos na estabilização de emulsões de petróleo / Priscila Caroline de Souza Zorzenão. – Curitiba, 2016.

88 f. : il.; tabs., grafs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto

Coorientadora: Agnes de Paula Scheer

Bibliografia: p.81-87

1. Compostos orgânicos. 2. Emulsões. 3. Precipitação (Química). I. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Scheer, Agnes de Paula. III. Título.

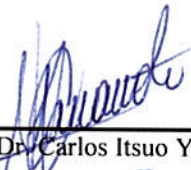
CDD 547



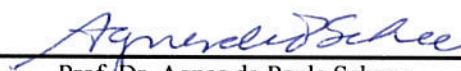
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e três dias do mês de fevereiro de 2016, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a octogésima terceira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Agnes de Paula Scheer (PPGEQ/UFPR), Luiz Fernando de Lima Luz Júnior (PPGEQ/UFPR) e Wanderson Romão (DQ/IFES). Às 09h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Priscila Caroline de Souza Zorzenão** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Efeito das frações de asfaltenos na estabilização de emulsões de petróleo*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

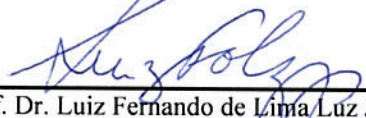
Curitiba, 23 de fevereiro de 2016.




Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
(PPGEQ/UFPR) – Orientador



Prof. Dr. Agnes de Paula Scheer
(PPGEQ/UFPR) – Coorientadora



Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno



Prof. Dr. Wanderson Romão
(DQ/IFES) – Membro Externo

Dedico este trabalho aos meus filhos, Otávio e Antônia,
meus tesouros, minha inspiração,
minha força, minha vida.

“O que não te desafia, não te transforma”

Autor desconhecido

AGRADECIMENTOS

- Ao meu esposo, companheiro e amigo Rafael, pelo apoio, paciência e compreensão.
- Aos meus pais pelo carinho, atenção e por estarem sempre ao meu lado. Pelo amor e dedicação durante toda a minha vida.
- Aos professores Dr. Carlos I. Yamamoto e Agnes de Paula Scheer pela orientação e confiança durante todo desenvolvimento desta Dissertação.
- Ao professor Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr. pelo apoio inicial e colaboração sempre que solicitado.
- A doutoranda e amiga Rubia Mariath pelo apoio e prestatividade nas atividades.
- Ao professor Dr. Alexandre Ferreira Santos pela atenção e auxílio sempre que solicitado.
- Ao professor Dr. Wanderson Romão por permitir a realização das análises de FT-ICR MS, NMR e FTIR em seu laboratório e a doutoranda Lilian Valadares por todo auxílio.
- A REPAR, em especial ao engenheiro André Bellote, por disponibilizar as amostras utilizadas neste trabalho.
- Aos colegas do LCAUT por toda colaboração, horas de café, conversas e risadas.
- Agradeço ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI.
- À CAPES e CNPQ pelo auxílio financeiro.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DO RESÍDUO DE VÁCUO.....	39
TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO RESÍDUO DE VÁCUO..	39
TABELA 3 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS APPI(+)-FT-ICR MS DAS AMOSTRAS DE RV E FRAÇÕES DE ASFALTENOS	44
TABELA 4 – PERCENTUAL EM MASSA DE ASFALTENOS OBTIDOS PELA PRECIPITAÇÃO COM DIFERENTES VOLUMES DE SOLVENTE	52
TABELA 5 – TEOR DE HIDROGÊNIO AROMÁTICO E ALIFÁTICO POR RMN ¹ H PARA AMOSTRAS DE RV E SUAS RESPECTIVAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS.....	53
TABELA 6 – TEOR DE ENXOFRE DAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS POR ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RÁIO-X.....	57
TABELA 7 – VOLUMES DE ÓLEO SEPARADOS DAS EMULSÕES SINTETIZADAS COM FRAÇÃO AH, SUBFRAÇÃO A4 E SUBFRAÇÃO A10 DURANTE A SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL E APLICAÇÃO DE FORÇA CENTRÍFUGA...	72
TABELA 8 – DIÂMETRO MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS GOTAS COM AS DIFERENTES FRAÇÕES	76
TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ASFALTENOS NA FASE ÓLEO, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ASFALTENOS NA FASE ÓLEO APÓS SEPARAÇÃO DA DLP E PORCENTAGEM FINAL DE ÁGUA NA DLP.....	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- FRACIONAMENTO SARA. FONTE: SPEIGHT, 2007.....	19
FIGURA 2 - ESTRUTURAS MOLECULARES FORMADAS A PARTIR DA AGREGAÇÃO DAS MOLÉCULAS DOS ASFALTENOS. FONTE: MULLINS (2011).	21
FIGURA 3 - MODELOS ESTRUTURAIS DOS ASFALTENOS. A) MODELO CONTINENTAL E B) MODELO ARQUIPÉLAGO. FONTE: OLIVEIRA (2013)....	22
FIGURA 4 - ESTRUTURA ARQUIPÉLAGO PARA AGREGADOS DE ASFALTENOS. FONTE: SPIECKER <i>ET AL.</i> (2003).....	23
FIGURA 5 - ESTRUTURA CONTINENTAL PARA OS AGREGADOS DE ASFALTENOS. FONTE: MULLINS (2011).	23
FIGURA 6 - ESBOÇO SIMPLIFICADO DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO. FONTE: ADAPTADO DE SPEIGHT (2007).	25
FIGURA 7 - DIFERENTES TIPOS DE EMULSÃO. FONTE: SALAGER (1999).	26
FIGURA 8 – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA FASE CONTÍNUA E DA FASE DISPERSA DA EMULSÃO. FONTE: ESE E KILPATRICK (2014).	27
FIGURA 9 - MECANISMOS DE COALESCÊNCIA DAS GOTAS. FONTE: DANOV <i>ET AL.</i> (2001).	29
FIGURA 10 - MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES. ADSORÇÃO DOS AGREGADOS DE ASFALTENOS. FONTE: McLEAN E KILPATRICK (1997)	32
FIGURA 11 - MODELO DE ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS DE ASFALTENOS. FONTE: YARRANTON <i>ET AL.</i> , (2000)	32
FIGURA 12 - CURVAS TÍPICAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS. FONTE: KOKAL (2005)	36
FIGURA 13 - PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES. FONTE: AUFLÉN (2002)	37
FIGURA 14 - ZONAS DE SEPARAÇÃO DAS EMULSÕES. FONTE: KELESOGLU <i>ET AL.</i> , (2015)	38
FIGURA 15 - ESQUEMA DE PRECIPITAÇÃO DA FRAÇÃO AH.	41
FIGURA 16 - FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.	42
FIGURA 17 - SÍNTESE DAS EMULSÕES.	48

FIGURA 18 - CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES.....	49
FIGURA 19 - ESPECTRO DE MASSA PARA RV E SUAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS LIDAS APPI (+) FT-ICR MS	54
FIGURA 20 - PERFIL DA DISTRIBUIÇÃO DE CLASSES PARA (A) RV E (B) FRAÇÕES ASFALTÊNICAS OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE APPI(+) FT-ICR MS.....	56
FIGURA 21 - ABUNDÂNCIA RELATIVA DBE PARA AS CLASSES HC E HC [H].....	58
FIGURA 22 - ABUNDÂNCIA RELATIVA DBE PARA AS CLASSES N E N[H].....	59
FIGURA 23 - GRÁFICO DE NÚMERO DE CARBONO VS DBE PARA AS CLASSES HC, HC[H], N E N[H] PARA AMOSTRA DO RV.....	60
FIGURA 24 - GRÁFICO DE NÚMERO DE CARBONO VS DBE DAS CLASSES HC E HC[H] PARA AS AMOSTRAS DE ASFALTENOS.....	61
FIGURA 25 - GRÁFICO DE NÚMERO DE CARBONO VS DBE DAS CLASSES N E N[H] PARA AS AMOSTRAS DE ASFALTENOS.	62
FIGURA 26 - DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA O PERFIL DAS CLASSES Nx.	63
FIGURA 27 - DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA O PERFIL DAS CLASSES NOx.....	64
FIGURA 28 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE RV.....	66
FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DA FRAÇÃO AH.	66
FIGURA 30 - ESPECTRO DE FTIR DA SUBFRAÇÃO A4.....	67
FIGURA 31 - ESPECTRO DE FTIR DA SUBFRAÇÃO A10.....	67
FIGURA 32 - ONSET DE PRECIPITAÇÃO DAS FRAÇÕES ASFALTÊNICAS MEDIDO ESPECTRÔMETRO UV-vis $\lambda = 336$ NM.	69
FIGURA 33 - IMAGENS DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DAS EMULSÕES ESTABILIZADAS PELA FRAÇÃO AH, SUBFRAÇÃO A4 E SUBFRAÇÃO A10 NAS PRIMEIRAS 3 _H DE ANÁLISE.....	70
FIGURA 34 - IMAGENS DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DAS EMULSÕES ESTABILIZADAS PELA FRAÇÃO AH, SUBFRAÇÃO A4 E SUBFRAÇÃO A10 APÓS 24 _H DE ANÁLISE.	71
FIGURA 35 - IMAGENS DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DAS EMULSÕES APÓS APLICAÇÃO DE FORÇA CENTRÍFUGA.	71
FIGURA 36 - ANÁLISES APÓS CENTRIFUGAÇÃO	72

FIGURA 37 - MICROGRAFIA DA EMULSÃO A/O SINTETIZADA COM A FRAÇÃO AH.....	73
FIGURA 38 - MICROGRAFIA DA EMULÃO A/O SINTETIZADA COM A SUBFRAÇÃO A4.	73
FIGURA 39 - MICROGRAFIA DA EMULSÃO A/O SINTETIZADA COM A SUBFRAÇÃO A10.	74
FIGURA 40 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES SINTETIZADAS COM A FRAÇÃO AH.	75
FIGURA 41 - HISTOGRAMA DA DISTIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES SINTETIZADAS COM A SUBFRAÇÃO A4.	75
FIGURA 42 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES SINTETIZADAS COM A SUBFRAÇÃO A10.	76
FIGURA 43 - ESPECTRO DE UV-Vis LIDO EM 336 nm PARA SOLUÇÕES DA FRAÇÃO AH EM TOLUENO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.	77
FIGURA 44 - ESPECTRO DE UV-Vis LIDO EM 336 nm PARA SOLUÇÕES DA SUBFRAÇÃO A4 EM TOLUENO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.	77
FIGURA 45 - ESPECTRO DE UV-Vis LIDO EM 336 nm PARA SOLUÇÕES DA SUBFRAÇÃO A10 EM TOLUENO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.	78

LISTA DE ABREVIATURAS

APPI – Fotoionização à Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Photoionization*)

APPI-FT-ICR MS – Espectrometria de Massas com fotoionização à pressão atmosférica e Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (*Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*)

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DBE – Número de Insaturações e anéis (*double bound equivalente*)

DLP – Empacotamento Denso (*Dense Packed Layers*)

DTG – Distribuição do Tamanho de Gotas

EMULTEC – Laboratório de Emulsões

FT-ICR – Ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

LABPETRO – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo

LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos

MS – Espectrometria de Massas (*Mass Spectrometry*)

m/z – Razão massa-sobre-carga

REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

RV – Resíduo de Vácuo

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

RESUMO

Na indústria petrolífera, as emulsões A/O podem ser encontradas em quase todos os processos de produção e recuperação de petróleo. Estas emulsões aumentam muito a viscosidade do petróleo afetando as operações de escoamento, produção e transporte. A maioria das emulsões de petróleo são dinâmicas, transitórias e termodinamicamente instáveis; no entanto a presença de um filme formado por agentes emulsificantes ao redor das gotas dispersas introduz uma barreira que impede o contato entre as gotas, a coalescência e portanto, aumenta a estabilidade. Os asfaltenos são os compostos mais pesados e polares do petróleo e devido ao seu carácter anfifílico são os emulsificantes naturais que mais se destacam. Sendo os asfaltenos moléculas grandes e complexas, existe a possibilidade de estudá-las de forma mais precisa sub-fractionando-as. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de diferentes frações de asfaltenos na estabilidade de emulsões de petróleo. Para tanto, a partir de uma amostra de resíduo de vácuo, obteve-se uma fração e duas subfrações de asfaltenos por precipitação com n-heptano em diferentes proporções. Foram utilizadas as proporções de n-heptano/RV de 40:1 obtendo-se a fração total AH e um fracionamento sucessivo com as proporções 4:1 e 10:1, obtendo-se as subfrações A4 e A10, respectivamente. Estas frações foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectrometria de massas (FT-ICR MS), espectroscopia de na região do ultravioleta visível e ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H). As análises mostraram que a subfração A4 apresentou maior polaridade e maior massa molar média. Um comportamento inverso foi observado quanto a aromaticidade e solubilidade, sendo a fração AH e subfração A10 as mais aromáticas e as mais solúveis. A partir das frações obtidas formulou-se emulsões modelo com heptol e avaliou-se a relação de cada fração com a estabilidade das emulsões por meio do *Bottle Test* e medidas da distribuição do tamanho de gotas. Os resultados apresentaram que todas as frações promoveram estabilidade nas emulsões. Após aplicação de força centrífuga, formaram-se emulsões densas contendo teores de água acima de 85% que permaneceram estáveis por mais de duas semanas. O tamanho médio de gotas obtido através da distribuição do tamanho de gotas de água nas dispersões de asfaltenos foram muito similares, bem como os resultados da separação gravitacional, sugerindo que não somente os asfaltenos mas que diferentes subfrações dessa molécula são capazes de estabilizar emulsões.

Palavras chaves: Asfaltenos, precipitação, asfaltenos subfrações, emulsões.

ABSTRACT

In the crude oil industry, water-in-oil emulsions can be found in almost all processes of production and oil recovery. These emulsions increase the viscosity of the crude oil, and affect the flow operations, production and transportation. Most of the water-in-oil emulsions are dynamic, transitional and thermodynamically unstable. Only with the presence of an emulsifier film is introduced a barrier that prevents contact between the droplets, their coalescing and thus its stability. The asphaltenes are the most polar and heavier fraction in the crude oil, due their amphiphilic character, the asphaltenes are natural emulsifiers that stand out. As the asphaltenes large and complex molecules, it's possible to study them more accurately sub fracturing them. The objective of this study was to evaluate the behavior of different fractions of asphaltenes in the stability of water-in-oil emulsions. Therefore, one fraction and two differents subfractions were obtained by precipitation with n-heptane in differents ratios from a vacuum residue. The n-heptane/RV ratios were 40:1 and a successive fractionating ratio were 4:1 and 10:1, obtained the AH fractions and A4 and A10 subfractions, respectively. These fractions were characterized by Fourier Transform infrared (FTIR), mass spectroscopy (FT-ICR MS), ultraviolet-visible (UV-Vis) and Magnetic Ressonance (NMR). These measurements showed that the 4:1 fraction exhibited more heteroatomics components, more polarity and high molecular mass. An inverse correlation was observed with respect to aromaticity and solubility, the fraction AH and fraction A10 were more aromatic than the A4 fraction. From the fractions and subfractions, was formulated heptol models emulsions and evaluated the relationship of each fraction with the stability of the emulsions using the Bottle Test and measurement of droplet size distribution. The results showed that all fractions promoted a great stability in the emulsions. After application of centrifugal forces, formed a dense packed layer emulsion consists of approximately 85% water, which remained stable for more than two weeks. The average droplet size obtained through size distribution of water droplets in the asphaltene dispersions were very similar, also the results of gravitational separation, suggesting that not only the asphaltenes but different subfractions of this molecule are responsible for emulsion stabilization.

Keywords: Asphaltenes, precipitation, asphaltenes subfractions, emulsion

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 O PETRÓLEO.....	18
3.1.1 Saturados	19
3.1.2 Aromáticos.....	19
3.1.3 Resinas.....	19
3.1.4 Asfaltenos.....	20
3.1.4.1Obtenção das moléculas de Asfaltenos.....	24
3.2 ÁGUA E ÓLEO	25
3.3 EMULSÕES	26
3.3.1 Estabilidade de Emulsões	27
3.3.2 Mecanismos Envolvidos na Estabilização de Emulsões	28
3.3.2.1 Repulsão Eletrostática	29
3.3.2.2 Efeito Gibbs-Marangoni	30
3.3.2.3 Estabilização por partículas	30
3.3.2.4 Estabilização por multicamadas	30
3.3.2.5 Estabilização Estérica.....	31
3.3.3 Desestabilização das emulsões	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Precipitação e fracionamento dos asfaltenos do Resíduo de Vácuo	40
4.1.1 Precipitação da fração AH.....	40
4.1.2 Fracionamento dos Asfaltenos	41
4.1.3 Caracterização dos asfaltenos	42
4.1.3.1 Ressonância Magnéticas Nuclear de Prótons RMN 1H	42
4.1.3.2 Teor de Enxofre	43
4.1.3.3 Espectrometria de Massas da Ressonância Ciclotrônica de íons por Transformada de Fourier (FT-ICR-MS)	43

4.1.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.1.3.5 <i>Onset</i> de Precipitação dos Asfaltenos.....	46
4.2 Preparo das Emulsões	47
4.2.1 Caracterização das emulsões de petróleo e emulsões modelos.....	48
4.2.1.1 Características da emulsão (A/O ou O/A)	49
4.2.1.2 Teste de garrafa (bottle test)	49
4.2.1.3 Determinação da distribuição do tamanho de gotas por microscopia	50
4.2.1.4 Determinação do teor de água da emulsão – Titulação por Karl Fisher	50
4.2.1.5 Determinação da concentração de asfaltenos na fase óleo livre	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1 Precipitação e fracionamento dos Asfaltenos.....	52
5.2 Caracterização dos asfaltenos	53
5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de prótons RMN ¹ H	53
5.2.2 Perfis dos espectros de APPI(+) FT-ICR MS.....	54
5.2.2.1 FT-ICR espectro de massa	54
5.2.2.2 Distribuição de Classes, teor de Enxofre, DBE x Número de Carbono e diagrama de van Krevelen.....	55
5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR)	65
5.2.4 <i>Onset</i> de precipitação das frações asfálticas.....	68
5.3 Análises da estabilidade das emulsões água-óleo (A/O)	69
5.3.1 Tipo da emulsão.....	69
5.3.2 Teste de separação gravitacional	70
5.3.3 Análise da distribuição do tamanho de gotas	73
5.3.4 Concentração de Asfaltenos na fase óleo e Porcentagem água na DPL	76
6 CONCLUSÕES	79
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS.....	81
APÊNDICE A	88

1 INTRODUÇÃO

Uma emulsão é formada quando um líquido se dispersa em outro em forma de gotículas sendo eles imiscíveis entre si. Esta dispersão será possível com o fornecimento de energia (geralmente mecânica) e na presença de um agente emulsificante.

Geralmente, o petróleo é extraído na presença de água. Devido à turbilhonamentos por bombas submersas, cisalhamento e a queda de pressão durante a produção, dispersões da água em óleo podem ser formadas, gerando emulsões. A indústria do petróleo tem grande interesse no conhecimento da estabilidade de emulsões de água em petróleo, pois estas estão associadas com problemas de corrosão, custos de transporte de volumes excessivos de água e irregularidades na produção.

A estabilidade das emulsões varia em função da origem e composição do petróleo. Partículas orgânicas e inorgânicas finamente divididas em suspensão no óleo e emulsificantes naturais do petróleo como ácidos naftênicos, naftenatos de sódio e cálcio, resinas e asfaltenos são exemplos de estabilizadores. No entanto, a fração de asfaltenos vem sendo apontada como a maior contribuinte.

Os asfaltenos são moléculas polares, de alta massa molar e com superfície ativa. No geral, o mecanismo pelo qual os asfaltenos estabilizam emulsões tem sido atribuído a formação de um filme rígido na superfície das gotas, criando uma barreira física e impedindo que elas coalesçam. No entanto, até o presente momento, o exato mecanismo pelo qual os asfaltenos estabilizam emulsões água-óleo não está completamente elucidado. Sub-frações dessa molécula podem apresentar diferenças de funcionalidade, solubilidade e composição, e portanto, diferentes habilidades de estabilizar emulsões.

O presente estudo propõe a obtenção e caracterização de diferentes subfrações de asfaltenos, e suas relações frente à estabilidade das emulsões. O entendimento do comportamento da fração de asfaltenos e suas subfrações pode contribuir para minimizar problemas de produção e de custos na indústria do petróleo.

O desenvolvimento do presente trabalho foi dividido em sete capítulos, que estão dispostos da seguinte forma:

Capítulo 2 – Objetivos: neste capítulo define-se quais os objetivos geral e específicos deste trabalho;

Capítulo 3 – Revisão da Literatura: compreende a fundamentação teórica relacionada à área de estudo, são abordadas as principais características dos asfaltenos, das emulsões e os principais mecanismos de estabilização;

Capítulo 4 – Materiais e Métodos: apresenta os materiais, métodos e análises utilizados no desenvolvimento dos estudos;

Capítulo 5 – Resultados e discussões: apresentam-se os resultados da caracterização química dos asfaltenos, diferenças e similaridades em relação a polaridade, massa molar, solubilidade e composição obtidos através das técnicas de espectrometria de massa FT-ICR MS, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia de ultravioleta visível. Também são apresentados as análises da estabilidade de emulsões modelo, *Bottle Test* e distribuição de tamanho de gotas;

Capítulo 6 – Conclusão: este capítulo apresenta as principais conclusões com base nos resultados obtidos;

Capítulo 7 – Sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal deste trabalho é a identificação do impacto dos asfaltenos e suas diferentes subfrações na estabilização de emulsões de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que esse objetivo seja alcançado, alguns objetivos específicos foram propostos:

- 1 - Precipitação e fracionamento dos asfaltenos a partir do Resíduo de Vácuo; utilizando como precipitante n-heptano;
- 2 - Caracterização das frações de asfaltenos obtidas, através das análises de:
 - Técnica de APPI(+) FT-ICR MS, para identificação das principais classes presentes nas frações, diferenças de polaridade e aromaticidade;
 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para análise comparativa das estruturas químicas;
 - Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) para identificação das diferenças em solubilidade.
- 3 - Síntese de emulsões modelo, do tipo água em óleo, com as diferentes frações de asfaltenos em heptol;
- 4 - Análise da estabilidade das emulsões através do *Bottle Test*, determinação do tamanho de gotas e Karl Fisher.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O PETRÓLEO

O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com pequenas quantidades de componentes orgânicos contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio, assim como compostos metálicos como níquel e vanádio (SPEIGHT, 2007).

Com poucas exceções, as proporções dos elementos (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais) em petróleo variam ao longo de limites bastante estreitos: (SPEIGHT, 2007)

- Carbono, 83.0% à 87.0%
- Hidrogênio, 10.0% à 14.0%
- Nitrogênio, 0.1% à 2.0%
- Oxigênio, 0.05% à 1.5%
- Enxofre, 0.05% à 6.0%
- Metais (Ni e V), <1000 ppm

A composição de petróleos é de complexa e varia de acordo com a origem e tipo de petróleo. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios possuem características distintas e sua composição pode variar com o tempo após a extração, mesmo quando retirado de um mesmo poço.

Uma maneira comumente utilizada para caracterizar o petróleo é através da separação de quatro classes de compostos químicos de acordo com sua polaridade, aromaticidade e solubilidade, são eles: saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) conhecida como frações SARA (FIGURA 1). O nitrogênio, oxigênio e enxofre podem estar incorporados a vários grupos orgânicos. No petróleo podem ocorrer da forma básica ou não-básica. Os componentes básicos são primariamente piridinas, incluindo quinolina, indolina, benzoquinolina e várias porfirinas. Os componentes não-básicos são pirrol, indol, carbazol e benzocarbazol. No petróleo a maior parte dos compostos oxigenados são os fenóis, ácidos naftênicos e ésteres. O enxofre aparece na forma de mercaptanas (tióis), sulfetos e dissulfetos, e na forma aromática como o tiofeno.

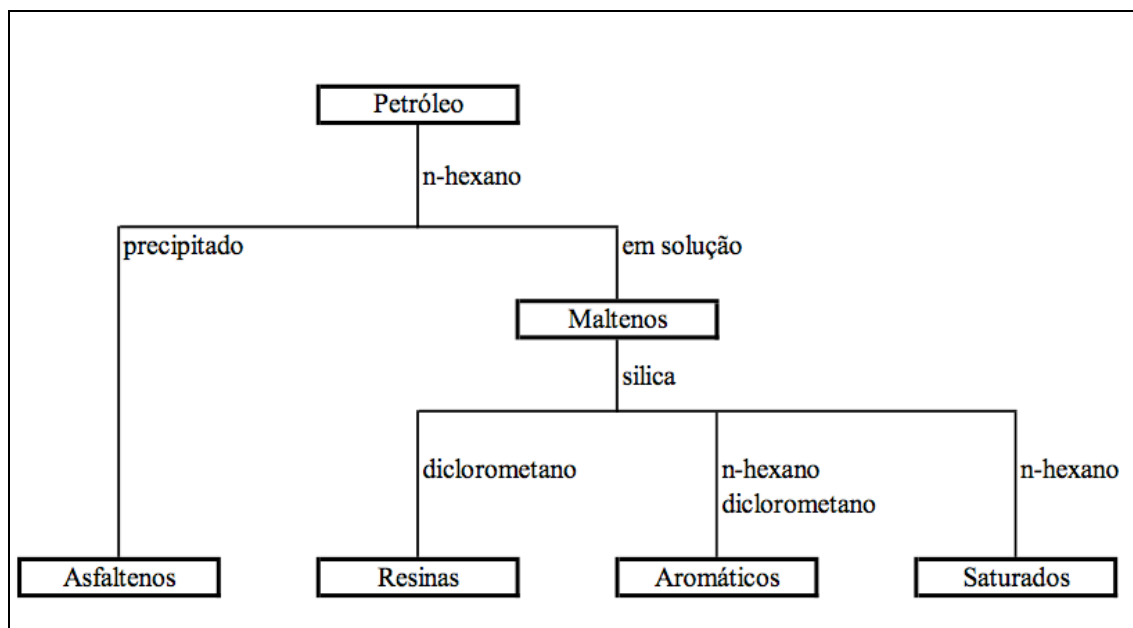


FIGURA 1- FRACIONAMENTO SARA. FONTE: SPEIGHT, 2007.

3.1.1 Saturados

Saturados são hidrocarbonetos cujos átomos de carbono são unidos somente a ligações simples. Englobam os compostos parafínicos (alcanos normais e ramificados) e os cicloalcanos ou naftênicos.

3.1.2 Aromáticos

Os compostos aromáticos, também conhecidos como HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), apresentam o anel benzênico em sua estrutura. Podem ser monoaromáticos ou poliaromáticos (isolados ou condensados) e podem possuir ramificações parafínicas e naftênicas (COUTINHO, 2005).

3.1.3 Resinas

As resinas são compostos de alta massa molar e comumente definida como a fração

solúvel em alcanos leves, tais como pentano e heptano, mas insolúvel em propano líquido. Os ácidos naftênicos são uma parte desta fração (DICHARRY *et al.*, 2005). Estruturalmente, as resinas são constituídas de uma extremidade hidrofílica, contendo grupos funcionais polares que normalmente incluem heteroátomos, tais como nitrogênio, oxigênio e enxofre, e outra extremidade lipofílica, contendo cadeias alifáticas (SJÖBLOM *et al.*, 2003). As resinas têm a forte tendência a se associar aos asfaltenos e juntos formar micelas (SPIECKER *et al.*, 2003).

3.1.4 Asfaltenos

Os asfaltenos constituem uma classe ampla e de caracterização complexa de hidrocarbonetos. Esta fração é responsável por diferentes problemas na indústria petrolífera, tais como precipitação, deposição, formação de emulsões de petróleo, corrosão, envenenamento de catalisadores. (SJÖBLOM *et al.* 2015).

Devido à sua complexidade, a comunidade científica aceita a definição de asfaltenos com base na sua solubilidade em diferentes solventes. Asfaltenos são tipicamente definidos como a fração do petróleo insolúvel em n-alcanos (como pentano, hexano e heptano) mas solúveis em tolueno. (SJÖBLOM *et al.*, 2003), (SPEIGHT, 2007).

Quanto à composição, os asfaltenos são constituídos em anéis aromáticos policondensados e ligados a cadeias laterais cíclicas e alifáticas. Anéis naftênicos, heteroátomos, como o nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais como ferro e vanádio, podem estar presentes, mas as proporções dependem do tipo e origem do petróleo. (DUDASÓVA *et al.*, 2008), (FOSSEN *et. at.*, 2007)

Embora esse conjunto de unidades químicas individuais que constituem os asfaltenos, tais como o número de anéis aromáticos fundidos, o comprimento das cadeias alifáticas e grupos funcionais seja consenso na literatura, a determinação da massa molar dos asfaltenos tem sido objeto de uma grande e longa controvérsia. (MULLINS, 2007). Muitos estudos apontam que a indeterminação na distribuição da massa molar média (M_w) se deve ao fato dos asfaltenos terem grande capacidade de se auto associar e formar agregados com outras moléculas asfaltênicas e dessa forma, o que se calcula é a massa molar do agregado gerado e não a da molécula

de asfalteno isolada.

Segundo EKHOLM *et al.* (2002), no reservatório a altas pressões, os asfaltenos estão no estado monomérico e dissolvidos no petróleo. Mas existe uma certa pressão e temperatura, que se refere ao “*onset point*”, que os asfaltenos precipitam. Esta precipitação se deve a formação de agregados, que se unem devido a forte atração entre as partículas coloidais. Estes agregados de asfaltenos, podem ser estabilizados pela presença de dispersantes como por exemplo as resinas.

Ao longo dos anos, diversos pesquisadores propuseram modelos para justificar a forma de agregação destes compostos. Evolutivamente, encontram-se os seguintes modelos: Modelo de Pfeifer e Saal (1939), Modelo de Yen (1967), e Modelo de Yen Modificado (2011). Neste último modelo as estruturas se juntam por meio de interações entre as camadas de núcleos poliaromáticos ou por meio de ligações de hidrogeniônicas ou covalentes, formando os nanoagregados. Estes nanoagregados podem se juntar formando uma estrutura chamada de *cluster* (FIGURA 2).

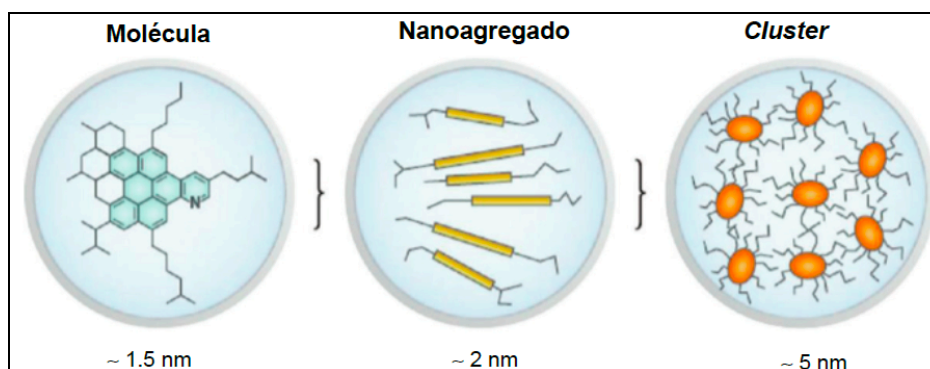


FIGURA 2 - ESTRUTURAS MOLECULARES FORMADAS A PARTIR DA AGREGAÇÃO DAS MOLÉCULAS DOS ASFALTENOS. FONTE: MULLINS (2011).

Em todos estes modelos propostos, é consenso que esta auto associação depende da aromaticidade do solvente, de condições termodinâmicas como temperatura e/ou pressão e presença de co-solutos como resinas. Geralmente, o aumento nos solventes alifáticos e reduções de pressão, são os principais contribuintes para o aumento do tamanho do agregado (SJÖBLOM *et al.*, 2003), (SPEIGHT, 2007).

Estruturalmente, dois modelos têm sido propostos para descrever estas moléculas: modelo “continental” e modelo “arquipélago” (FIGURA 3).

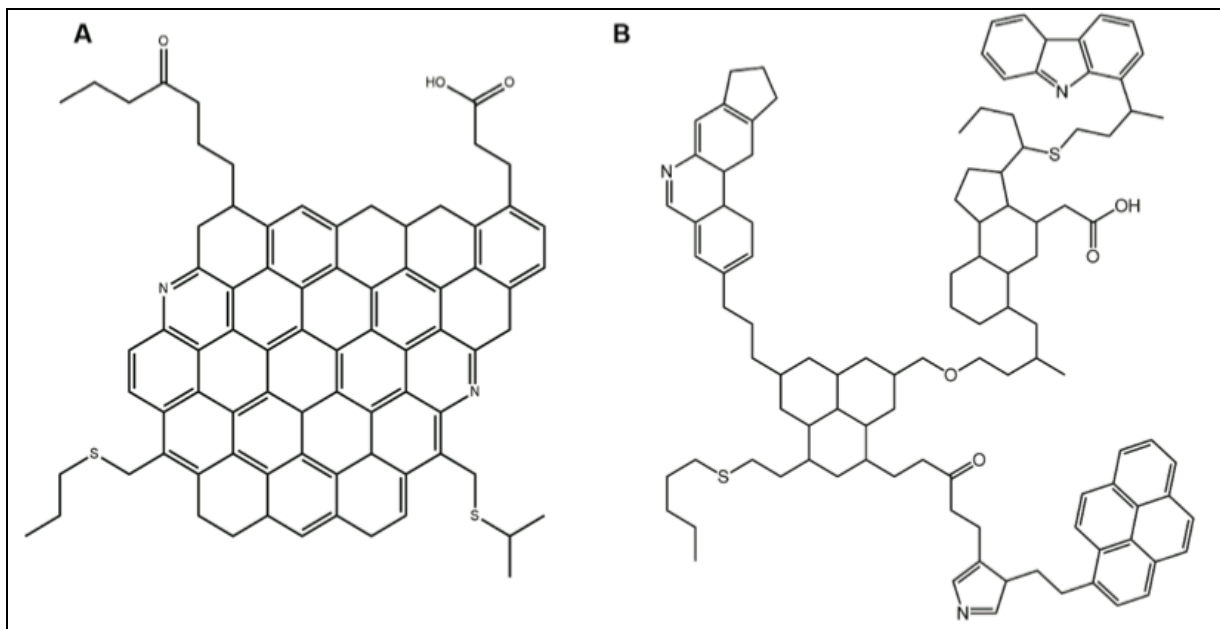


FIGURA 3 - MODELOS ESTRUTURAIS DOS ASFALTENOS. A) MODELO CONTINENTAL E B) MODELO ARQUIPÉLAGO. FONTE: OLIVEIRA (2013)

- Modelo Arquipélago: Possui moléculas de asfaltenos com várias regiões aromáticas menores, unidas por alcanos. As moléculas de asfaltenos se atraem por meio de ligações de hidrogênio e ligações covalentes, devido as interações anel-anel serem desfavorecidas devido ao impedimento estérico.

- Modelo Continental: Possui moléculas de asfaltenos com uma grande região central de anéis aromáticos condensados. Esse modelo defende que a atração entre as moléculas de asfaltenos se dá por meio de interações entre camadas de poliaromáticos, sendo limitada pela repulsão estérica das cadeias alifáticas.

Segundo (SPIECKER *et al.*, 2003), a estrutura que representa as moléculas de asfalto é a do tipo Arquipélago, os mecanismos de agregação de asfaltenos mais plausíveis envolvem as ligações π - π entre os aromáticos, ligações do tipo pontes de hidrogênio entre grupos funcionais e outras interações com transferência de carga (FIGURA 4).

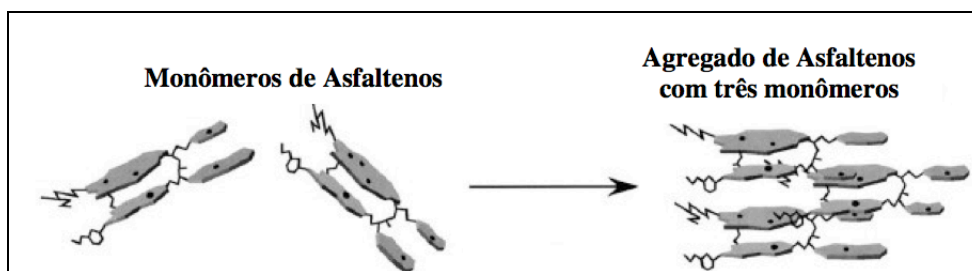


FIGURA 4 - ESTRUTURA ARQUIPÉLAGO PARA AGREGADOS DE ASFALTENOS. FONTE: SPIECKER *et al.* (2003).

Já segundo MULLINS (2011), a estrutura molecular dominante para moléculas de asfaltenos é do tipo “Continental”, sendo a que a massa molar mais provável é de aproximadamente 750 g/mol (Da). A estrutura molecular predominante, mas não única dos asfaltenos (FIGURA 5) e consiste de um único hidrocarboneto policíclico aromático (PAH) com cicloalcanos, ramificações e substituintes de cadeia linear. Frequentemente ocorre presença de heteroátomos, como nitrogênio.

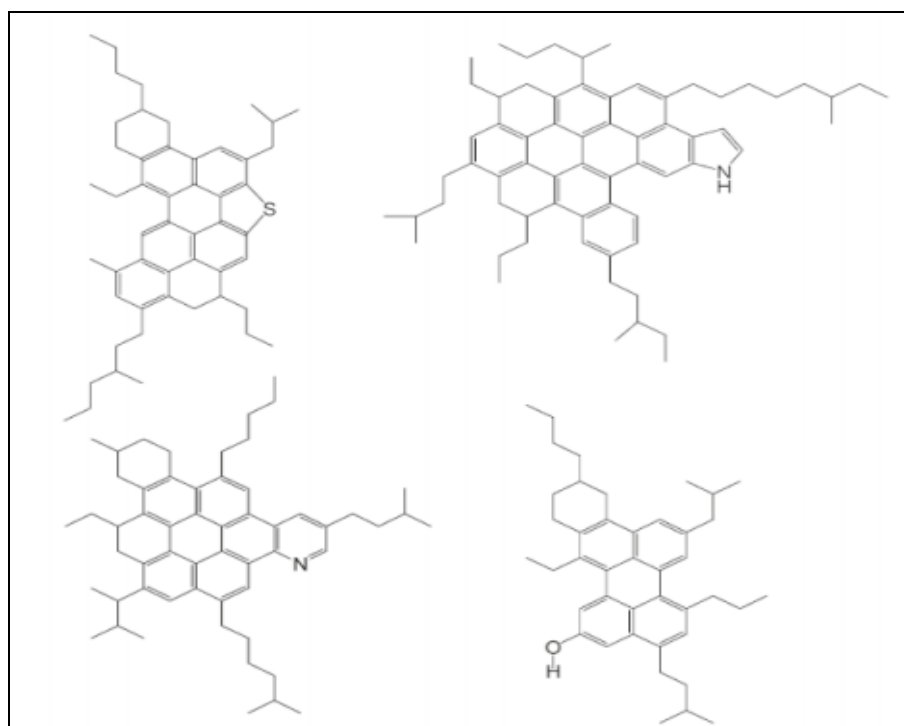


FIGURA 5 - ESTRUTURA CONTINENTAL PARA OS AGREGADOS DE ASFALTENOS. FONTE: MULLINS (2011).

Nenhuma conclusão geral a respeito da estrutura na qual os asfaltenos se encontram foi globalmente aceita. A razão desta controvérsia pode ser devido ao

fato de que os asfaltenos compreendam tanto a estrutura continental quanto a estrutura arquipélago, ou seja, podem ser representados com ambos os modelos.

Asfaltenos também são vastamente estudados por possuírem propriedades interfaciais, alguns dos grupos funcionais dos asfaltenos são hidrofílicos enquanto que a estrutura de hidrocarboneto é hidrofóbica (YARRANTON *et al.* 2000). Consequentemente, os asfaltenos possuem superfície ativa e, portanto podem ser adsorvidos nas interfaces sólido/líquido e líquido/líquido. (SJÖBLOM *et al.*, 2015).

A adsorção dos asfaltenos na interface líquido / líquido é o princípio básico para a formação de emulsões estáveis de petróleo do tipo água-óleo. Quando as gotas de água são formadas, os asfaltenos migram para a interface formando um filme ao redor das gotas de água. Esta camada ou filme é caracterizado pela alta resistência e propriedades viscoelásticas que produzem uma barreira física para que as gotas não coalesçam.

3.1.4.1 Obtenção das moléculas de Asfaltenos

Existe uma variedade de métodos para a precipitação dos asfaltenos do petróleo. O método convencional e mais utilizado é primeiro precipitar “toda” a fração de asfaltenos por adição de agente precipitante em excesso na proporção de 40:1.

No entanto, devido a complexidade dos asfaltenos a tendência atualmente é prosseguir com estudo de frações cada vez menores, e desta forma poder se compreender definitivamente o papel e os mecanismos de agregação destas complexas moléculas durante as diferentes operações de produção e refino do petróleo. O fracionamento pode se dar através de diferentes métodos, como cromatografia, tratamento com solventes e adsorção em sólidos. Sub-frações dos asfaltenos podem ter diferentes funcionalidades, solubilidade e composição. A caracterização química e estrutural de asfaltenos e suas subfrações pode ser a chave para entender suas propriedades e seu comportamento.

Asfaltenos podem ser extraídos do petróleo ou de resíduos finais da destilação a vácuo.

O Resíduo de Vácuo (RV) é uma das frações normalmente obtidas durante o processamento do petróleo (FIGURA 6). Além de uma elevada concentração de asfaltenos, esta fração possui alta porcentagem em massa de enxofre, nitrogênio e oxigênio e alto teor de aromáticos. Apresenta geralmente como características, alta relação atômica carbono/hidrogênio, e massa molar elevada (SPEIGHT, 2007).

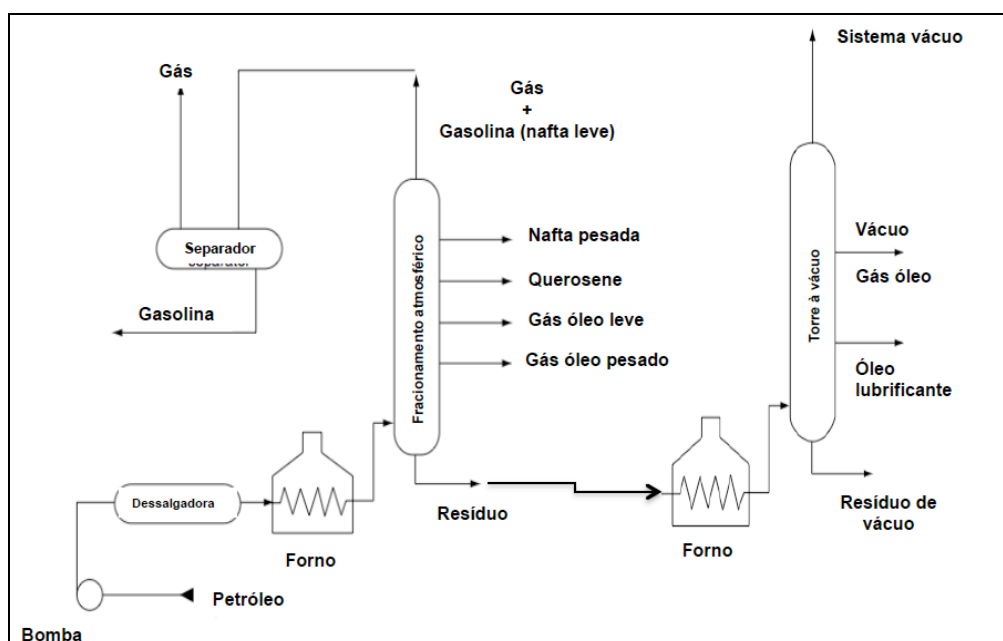


FIGURA 6 - ESBOÇO SIMPLIFICADO DE UMA REFINARIA DE PETRÓLEO. FONTE: Adaptado de SPEIGHT (2007).

3.2 ÁGUA E ÓLEO

No reservatório, o petróleo está geralmente associado com água. Esta água pode ter duas origens: ou é proveniente do próprio reservatório (água de formação), ou foi introduzida no sistema produtor em consequência da utilização de processos de recuperação secundária (tais como injeção de água ou vapor).

A separação da água produzida com o petróleo faz-se necessária, pois esta apresenta sais em sua composição, tais como cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio, cálcio, bário e magnésio, dentre outras espécies químicas, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de produção, transporte e refino.

Além disso, a coprodução de água e óleo frequentemente resulta na formação de emulsões estáveis quando condições de agitação turbulenta são encontradas durante os processos de transporte (KRALOVA, 2011).

3.3 EMULSÕES

Uma emulsão é um sistema que contém duas fases líquidas imiscíveis, uma das quais dispersa na outra, e cuja estrutura é estabilizada por um agente surfactante chamado emulsificante. (SALAGER, 1999).

Geralmente, as emulsões são classificadas em dois tipos:

- Óleo-em-água (O/A),
- Água-em-óleo (A/O),

No entanto, emulsões mais complexas do tipo água-óleo-água (A/O/A), ou óleo-água-óleo (O/A/O) podem existir. Estas são conhecidas como emulsões múltiplas (FIGURA 7).

O tipo de emulsão depende de vários fatores, incluindo a fração em volume de ambas as fases, a composição das fases, tipo e concentração de emulsificantes.

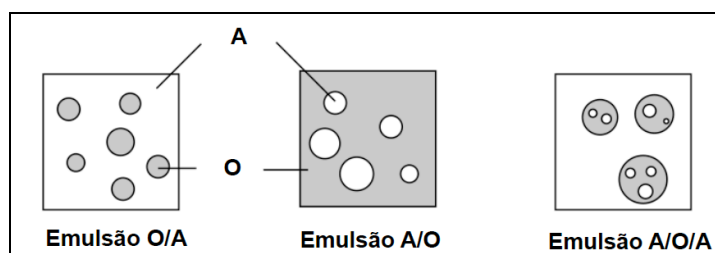


FIGURA 7 - DIFERENTES TIPOS DE EMULSÃO. FONTE: SALAGER (1999).

Existem vários procedimentos para se detectar qual o tipo de emulsão formada. Em SALAGER (1999), cita-se uma medição simples da condutividade. A fase contínua é a fase que transporta as cargas, portanto, uma emulsão de alta condutividade, possui a água como fase contínua.

Outra forma simples para classificar o tipo de emulsão, pode ser encontrado no trabalho de ESE e KILPATRICK (2014). Neste procedimento, uma amostra da emulsão é colocada em água pura e uma segunda amostra é colocada em óleo puro. A fase em que a emulsão ficar completamente dissolvida é a fase contínua (FIGURA 8).

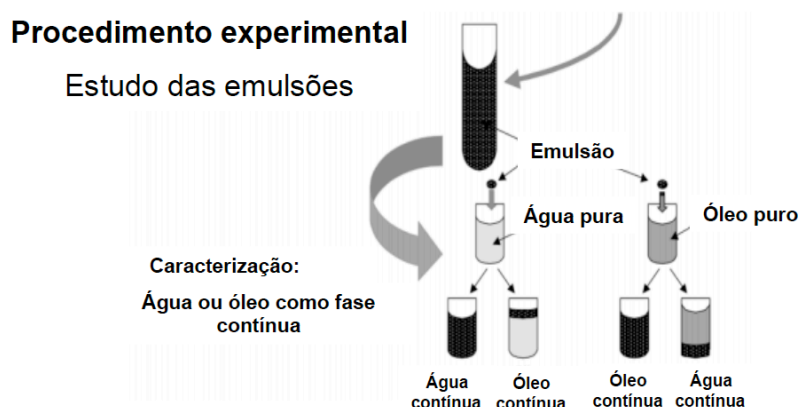


FIGURA 8 – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA FASE CONTÍNUA E DA FASE DISPERSA DA EMULSÃO. FONTE: ESE e KILPATRICK (2014).

Em sistemas envolvendo petróleo, emulsões do tipo A/O são dominantes e frequentemente encontradas durante recuperação, tratamento e transporte (NENNINGSLAND *et. al*, 2011).

Além da classificação quanto à distribuição das fases, um outro critério de classificação considera o tamanho das gotas da emulsão, compreendendo macroemulsão, miniemulsão, nanoemulsão e emulsão. Na literatura ainda não há um consenso quanto ao intervalo em que se enquadraria cada uns dos tipos dessa classificação.

3.3.1 Estabilidade de Emulsões

As emulsões podem ser encontradas em todas as fases de produção e recuperação de petróleo (fluido de perfuração, produção, processo de planta, e transportes). Uma emulsão de petróleo pode ser desejável em uma parte da produção e indesejável no próximo estágio. (SCHARAMM, 1992).

Para que haja a formação de uma emulsão três requisitos são fundamentais: contato entre dois líquidos imiscíveis, agitação de magnitude suficiente para a mistura das fases e presença de um emulsificante que tenha solubilidade parcial em cada uma das fases presentes (BECKER, 1997). Sem esta terceira condição, a dispersão apesar de formada tenderá à separação das fases puras, que é, termodinamicamente, a situação de menor energia do sistema constituído por fluidos imiscíveis.

Os agentes emulsificantes são espécies químicas que apresentam ação tensoativa em função de sua estrutura molecular. Eles podem estar presentes tanto na água quanto no óleo.

Nas emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo, compostos como resinas, ácidos naftênicos e, principalmente, asfaltenos são compostos considerados emulsificantes que mais se destacam na formação e na estabilização destas emulsões (KILPATRICK *et al.*, 2001), (KRALOVA *et al.*, 2011). Esses compostos emulsificantes migram e alojam-se na superfície das gotas de água geradas, formando um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas. Esse filme atua como uma barreira, impedindo a floculação e a coalescência e mantendo as gotas estabilizadas na fase dispersa (KILPATRICK *et al.*, 2001).

Muitos estudos demonstram que estes diferentes componentes do óleo cru têm diferentes afinidades para a interface água-óleo. A fim de compreender a estabilidade de emulsões, é fundamental compreender que pode haver a formação de diferentes tipos de estruturas interfaciais com diferentes mecanismos de estabilização. (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

3.3.2 Mecanismos Envolvidos na Estabilização de Emulsões

Emulsões são estáveis quando as gotas da fase dispersa não coalescem ou as fases não se separam por um dado período de tempo sob efeito de algum campo de interesse prático, como campo gravitacional, campo centrífugo ou campo eletrostático. (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

As etapas envolvidas na coalescência das gotas podem ser vistas na FIGURA 9.(DANOV *et al.*, 2001):

- Aproximação das gotas separadas pela fase contínua (A \rightarrow B);
- Estreitamento e drenagem do filme interfacial;
- Ruptura do filme e coalescência (C).

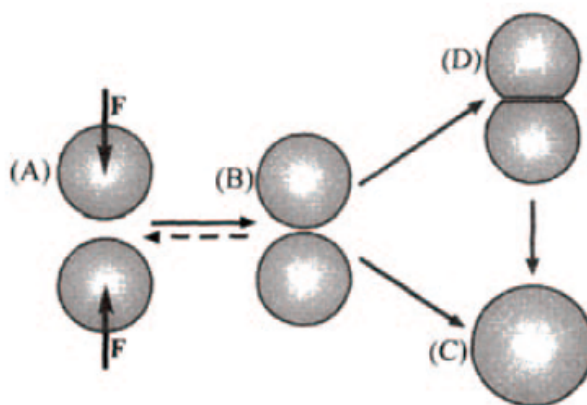


FIGURA 9 - MECANISMOS DE COALESCÊNCIA DAS GOTAS. FONTE: DANOV *et al.* (2001).

Considerando as etapas envolvidas na coalescência, considera-se pelo menos que alguns mecanismos possam estar envolvidos na estabilização das emulsões (COUTINHO, 2005).

3.3.2.1 Repulsão Eletrostática

A estabilização eletrostática acontece na presença de emulsificantes iônicos, estes, quando presentes na interface induzem o aparecimento de cargas elétricas ao redor das gotas, assim a repulsão se dá entre as duplas camadas elétricas que se formam sobre as cargas dos emulsificantes. Segundo (COUTINHO, 2005), este tipo de mecanismo é mais comumente presente nas emulsões do tipo O/A e não é governante na estabilização de emulsões A/O devido à baixa constante dielétrica do óleo, sendo que ácidos naftênicos, que podem ser parcialmente solúveis em água, e seus sais, quando ionizados, poderiam contribuir para a formação das emulsões O/A.

3.3.2.2 Efeito Gibbs-Marangoni

Uma abordagem clássica do processo de estabilização considera ainda o Efeito Gibbs-Marangoni, que propõe que quando duas gotas aproximam-se uma da outra, o deslocamento da fase contínua entre elas faz com que alguns emulsificantes sejam desorvidos da interface criando um gradiente de tensão interfacial. Entretanto, imediatamente um fluxo difusivo é gerado em oposição à drenagem da fase contínua para restaurar a concentração de emulsificante na interface. Dessa maneira, o afinamento do filme intersticial e a deformação da interface não prosseguem.

Na realidade o efeito de Gibbs-Marangoni acontece conjuntamente com os outros mecanismos e normalmente pode ser interpretado como um mecanismo adicional de estabilização.

3.3.2.3 Estabilização por partículas

Partículas sólidas podem estabilizar emulsões. Segundo (DALTIM, 2011), o recobrimento da superfície da gotícula pelas partículas sólidas melhora a resistência contra a coalescência, e os melhores efeitos são obtidos com sólidos particulados menores e que formem ângulo de contato de aproximadamente 90^0 com a fase interna da emulsão.

Partículas sólidas como produtos de corrosão (ex. sulfeto de ferro, óxidos), incrustações minerais, areia da formação, argila, lamas de perfuração e fluidos para estimulação são comumente encontrados no petróleo. (KRALOVA *et al.*, 2011).

3.3.2.4 Estabilização por multicamadas

Petróleos ricos em ácidos naftênicos tendem a formar emulsões estáveis,

principalmente quando a fase aquosa apresenta considerável alcalinidade. Moléculas menores destes ácidos são solúveis em pH próximo de 5, enquanto as moléculas maiores ganham solubilidade na fase aquosa, em pH entre 10-11. Tanto os ácidos naftênicos quanto seus sais (alguns insolúveis em água) têm atividade interfacial, tendendo a acumular na interface água-petróleo.

Sistemas formados por ácidos naftênicos/naftenatos/água podem formar a chamada fase-D, composta por agregados coloidais com empacotamento alto. Nesta fase-D, os agregados formam uma microestrutura de multicamadas com surfactantes e água intercalados. Assim, a interface tende a se tornar ainda mais estável (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

3.3.2.5 Estabilização Estérica

Estabilização estérica ocorre quando os componentes interfaciais apresentam na molécula uma cadeia longa que se estende para a fase contínua. A repulsão ocorre quando é energeticamente mais favorável a interação das espécies adsorvidas com a fase contínua. Desta forma, quando duas gotas se aproximam, há uma barreira energética para que a camada de solvatação seja desprendida e substituída pela interação entre espécies de diferentes gotas (COUTINHO, 2005).

Este é o fenômeno determinante em emulsões estabilizadas pela adsorção de asfaltenos, agregados de resinas/asfaltenos e partículas sólidas (orgânicas e inorgânicas) na interface das gotas de água.

MCLEAN e KILPATRICK (1997) estudaram o efeito da solvência dos asfaltenos na estabilização de emulsões do tipo A/O. Utilizando 4 tipos de petróleos com diferentes propriedades, prepararam emulsões com diferentes misturas de n-heptano e tolueno, ou seja, meios com diferentes graus de aromaticidade. O estudo mostrou que os asfaltenos quando estão próximos ou no ponto de precipitação, são mais ativos na superfície do que quando estão suficientemente solvatados ou molecularmente dispersos. Baseado neste estudo os autores sugeriram que a modificação do grau de solvência dos asfaltenos (do estado agregado para o estado molecular) reduziria a influência dos asfaltenos na estabilização. Outro aspecto é

que os agregados parcialmente solvatados pelas resinas podem se adsorver nas interfaces água-óleo. No entanto, quanto maior for a quantidade de asfaltenos em relação à de resinas mais estável a emulsão será. Dessa forma, a relação entre resinas e asfaltenos governa o tipo de emulsão formada e a estabilidade dessa emulsão (FIGURA 10).

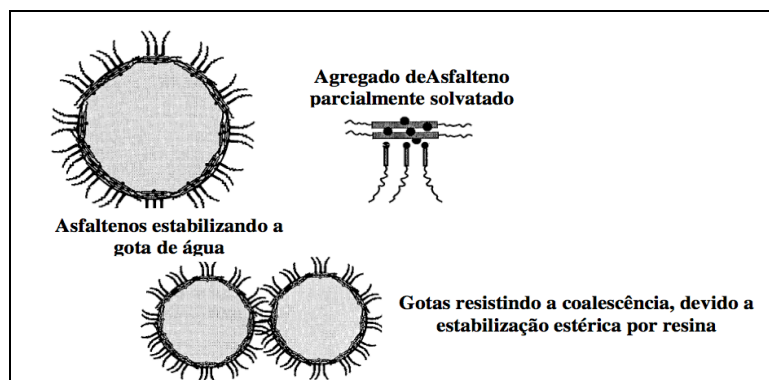


FIGURA 10 - MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES. ADSORÇÃO DOS AGREGADOS DE ASFALTENOS. FONTE: McLEAN E KILPATRICK (1997)

YARRANTON *et. al*, (2000) precipitaram os asfaltenos com misturas de hexano-tolueno em função do aumento do teor de hexano. Esses asfaltenos foram divididos em fração solúvel e fração insolúvel. As emulsões modelos foram preparadas com ambas as frações. Nesse trabalho, concluiu-se que somente os asfaltenos que ainda permaneciam solúveis e que estavam presente em estado monomérico e não em agregados foram capazes de estabilizar emulsões.

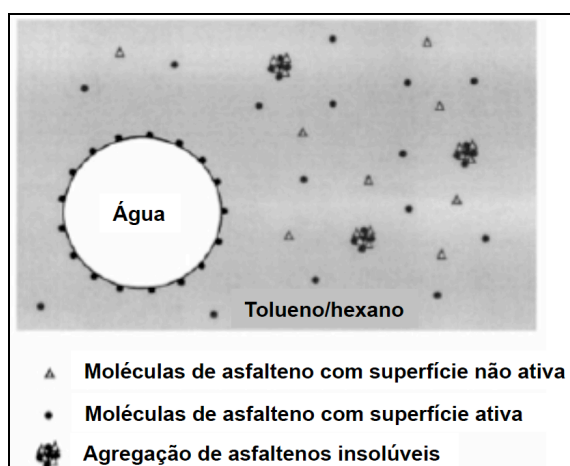


FIGURA 11 - MODELO DE ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS DE ASFALTENOS. FONTE: YARRANTON *et al.*, (2000)

SPIECKER and KILPATRICK (2001) investigaram subfrações de asfaltenos e a sua influência sobre a estabilidade de emulsões modelo. Os asfaltenos foram precipitados a partir de diferentes petróleos com uma mistura de heptano/tolueno. O tamanho de agregados de asfaleno mostrou ter uma grande influência sobre a estabilidade da emulsão, as emulsões mais estáveis foram sempre formada por asfaltenos no limite de solubilidade.

YANG *et al.* (2004) utilizando um Resíduo de Vácuo, obtiveram seis diferentes frações de asfaltenos pelo gradual aumento da relação Heptano/Resíduo de Vácuo e estudaram a influência de cada fração na estabilidade de emulsões modelo. O estudo concluiu que a habilidade de estabilização de emulsão das subfrações está mais relacionada com solubilidade do que com composição, polaridade ou aromaticidade. Emulsões mais estáveis foram obtidas com subfrações parcialmente solúveis do que as emulsões formuladas com subfrações muito solúveis ou pouco solúveis.

DICHARRY *et al.* (2005) realizaram estudos para identificar parâmetros interfaciais que exercem importância na estabilização de emulsões água-óleo. Foram estudadas algumas propriedades para o filme interfacial das emulsões água-óleo, através da reologia interfacial. O estudo mostrou que as emulsões sem a presença de asfaltenos e as emulsões formuladas com asfaltenos, apresentaram a mesma estabilidade. Este resultado é oposto ao descrito na literatura que afirma que a presença dos asfaltenos aumenta consideravelmente a estabilidade das emulsões. Os autores sugerem que a formação de uma camada do tipo gel, provavelmente constituída de resinas de alta massa molar, poderia ser a responsável pela estabilização das emulsões em substituição aos asfaltenos.

FINGAS e FIELDHOUSE (2009), estudaram a estabilidade de emulsões de mais de 140 petróleos. Eles propõem que as emulsões podem ser classificadas em quatro grupos com diferentes propriedades físicas, são eles: Estáveis (apresentaram viscosidade duas vezes maior que do óleo cru), Meso-Estáveis (com viscosidade não muito maior que a do óleo cru), Instáveis (viscosidade menor que a do óleo cru) e *Entrained*. Neste trabalho conclui-se que os principais fatores que levam a formação de emulsões são presença de asfaltenos e resinas, viscosidade e densidade do óleo e proporção entre asfaleno/resinas. Os autores sugerem que as emulsões são estabilizadas por ambos asfaltenos e resinas, e que a maior estabilidade foi conseguida quando o teor de resina excedeu ligeiramente o teor de

asfaltenos. Óleos sem uma quantidade significativa de asfaltenos e resinas, não formaram emulsões.

FAN *et al.* (2010) precipitaram os asfaltenos de um petróleo Brasileiro e estudaram a relação entre a reologia do filme interfacial formado com a estabilidade de emulsões modelos. As emulsões foram formuladas com um intervalo de concentração de asfalto de 1 a 10 g/L. Abaixo da concentração de 2 g/L de asfalto, não foram obtidas emulsões estáveis. Com concentrações de 2-5 g/L foi observado a formação de uma estrutura “gel” na interface e a formação de emulsões água-óleo estáveis. Com um intervalo de concentração de asfalto de 5-10 g/L, apesar de as emulsões continuarem estáveis, observou-se um aumento no módulo interfacial, indicando uma saturação no estado da camada interfacial. O efeito da aromaticidade do solvente também foi estudado, os experimentos demonstraram que para uma dada concentração fixa de asfalto, a diminuição da aromaticidade do solvente, aumentou a elasticidade do filme interfacial, a porcentagem de água resolvida diminui e a estabilidade da emulsão se manteve constante até um valor máximo, quando com a continuidade da diminuição da aromaticidade do solvente não observou-se mais água separada, esse foi um dado da porcentagem de solvente aromático para o onset de precipitação.

Recentemente NENNINGSLAND, SIMON e SJÖBLOM (2014), estudaram a influência da solvência sobre as propriedades reológicas interfaciais dos asfaltenos variando a razão de xileno/heptano. O estudo demonstrou que o módulo elástico aumenta seu valor com o tempo de envelhecimento. Isso indica as moléculas necessitam de tempo para se reorganizar em filmes interfaciais fortes. Também avaliou-se a influência da aromaticidade do solvente, tanto o módulo de elasticidade quanto a estabilidade da emulsão aumentaram à medida que o conteúdo de heptano foi aumentada. Isto indica que as moléculas de asfalto formam uma película mais elástica devido a interações mais fortes entre os asfaltenos na interface quando a sua afinidade pelo solvente diminui.

Uma série de outros fatores apresentam influência sobre a estabilidade das emulsões e serão descritos a seguir:

- Influência da quantidade da fase dispersa (Relação entre os volumes das fases).

Com o aumento do número de gotas ocorre redução da distância entre as

mesmas, favorecendo os fenômenos de desestabilização, como colisões, coalescência e sedimentação.

- Influência da temperatura

A variação na temperatura pode afetar as propriedades físicas do óleo, da água e do filme interfacial. Pode também alterar a solubilidade dos emulsificantes presentes nas fases óleo e água e portanto influencia a estabilização de emulsões.

Segundo KANG *et al.*, (2012), o aumento da temperatura pode diminuir a viscosidade da fase contínua, favorecendo à migração, floculação e coalescência das gotas da fase dispersa. Portanto o aumento da temperatura diminui a estabilidade das emulsões.

- Influência da viscosidade da fase contínua

A mobilidade das gotas da fase dispersa é inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua, influenciando na taxa de colisão e coalescência.

- Influência do tamanho e distribuição do tamanho de gotas (DTG)

Os tamanhos das gotas de água dispersas na fase oleosa interferem significativamente na estabilidade da emulsão. Quanto maior o tamanho das gotas menor será a área interfacial e menor será a ação dos agentes emulsificantes, além disso, gotas maiores apresentam maior força de atração, favorecendo a coalescência.

A FIGURA 12 mostra curvas de distribuição de diferentes tipos de emulsão.

- Emulsões amplas (*Loose emulsions*) são aquelas que as fases são separadas em poucos minutos.
- Emulsões médias (*Medium emulsions*) são separadas em 10 minutos ou mais.
- Emulsões estreitas (*Tight emulsions*) representam aquelas que levam horas ou dias para separar fases. (KOKAL, 2005).

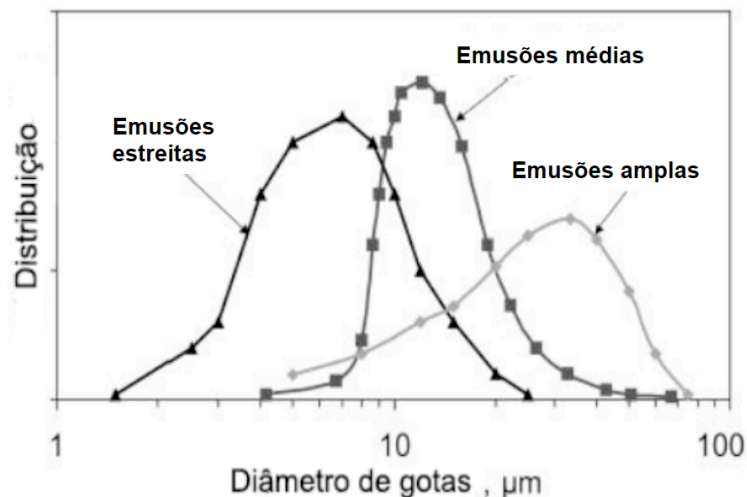


FIGURA 12 - CURVAS TÍPICAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS. FONTE: KOKAL (2005)

- Influência do pH

O pH influencia também o tipo de emulsão formada (A/O ou O/A). Geralmente valores baixos de pH favorecem a formação de emulsões do tipo A/O. Por outro lado, sob pH alcalino são formadas espécies iônicas que favorecem a inversão destas emulsões (SALAGER, 1999)

Estudos da influência do pH na estabilidade das emulsões foram realizados por NENNINGSLAND *et al.* (2014). Neste trabalho, estudou-se variações de pH e observou-se que para emulsões, a estabilidade aumentou dramaticamente tanto para baixo e elevado pH, dando a melhor correlação com a reologia interfacial com pH acima de 8. Concluiu-se que a protonação de bases e dissociação dos ácidos na estrutura asfalteno provocou essas mudanças, embora este último parece ser de maior importância.

- Influência do tempo de envelhecimento da emulsão

Quanto mais velha for a emulsão, maior sua estabilidade, devido ao aumento da quantidade de agentes emulsionantes e sólidos na interface, espessando o filme interfacial.

3.3.3 Desestabilização das emulsões

O processo de quebra das emulsões são governados por três fenômenos principais: floculação, sedimentação e coalescência (KELESOGLU *et. al.*, 2015). Na floculação, as gotas tendem a se agregar sem mudança na área superficial total. A sedimentação e o *creaming* resultam da diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua, e pode ocorrer antes da floculação ou após a coalescência. A coalescência é um processo irreversível, as gotas ao se aproximarem rompem o filme interfacial e se fundem em gotas maiores, reduzindo a área superficial total. Os dois primeiros fenômenos são caracterizados pelo empacotamento das gotas, sem a perda de identidade. Os três mecanismos podem ser observados na (FIGURA 13), estes podem ocorrer simultaneamente ou em sequência.

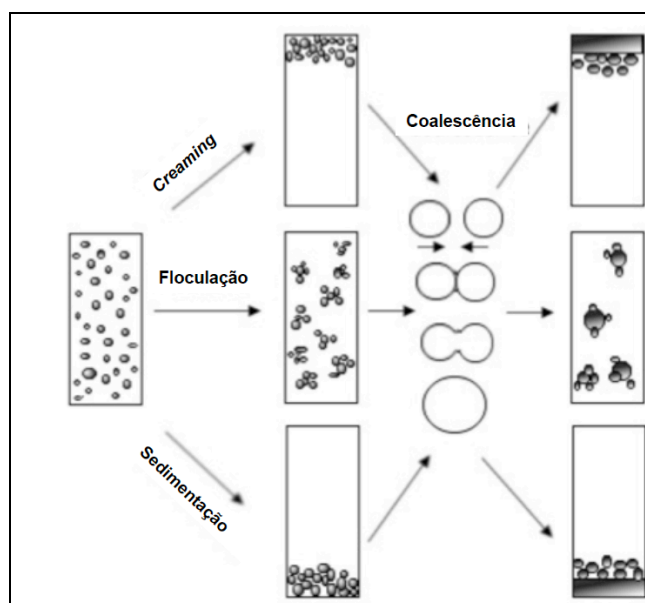


FIGURA 13 - PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES. FONTE: AUFLÉN (2002)

Durante um processo de separação, a emulsão se divide em quatro zonas possíveis: óleo separado, sedimentação, empacotamento denso e água livre (KELESOGLU *et. al.*, 2015) como demonstrado na FIGURA 14.

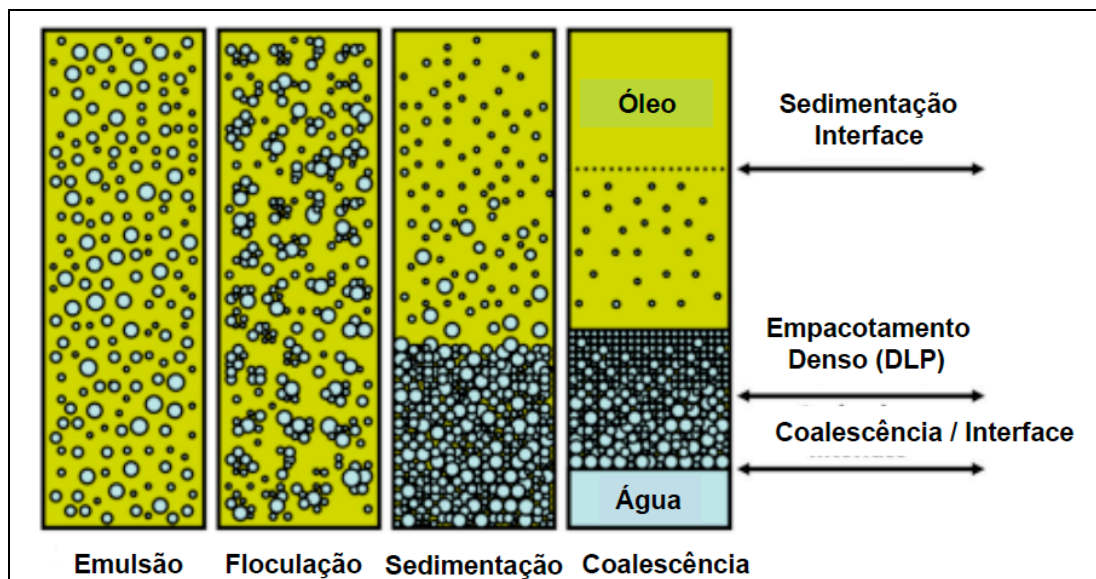


FIGURA 14 - ZONAS DE SEPARAÇÃO DAS EMULSÕES. FONTE: KELESOGLU *et. al.*, (2015)

A formação da DLP depende dos processos de sedimentação e coalescência. Quando a velocidade de coalescência das gotas na zona de sedimentação é superior à velocidade de sedimentação, a altura do leito empacotado é menor resultando em uma melhor separação água-óleo. Por outro lado, se a velocidade de coalescência é baixa quando comparada com a velocidade de sedimentação, a altura do leito empacotado será maior e a separação água-óleo será prejudicada (NIEVES, 1987). Na DLP, o percentual da fase dispersa pode variar de 75% a 100%.

Anos de pesquisa e diversos resultados e observações, tem demonstrado que os maiores contribuintes na estabilidade das emulsões são os asfaltenos. No entanto, o exato mecanismo com que estas moléculas promovem a estabilização, ainda não está completamente elucidado.

Com a continuidade da elevada demanda por petróleo e seus derivados, e a crescente descoberta de óleos pesados, ou seja, óleos com alta concentração de asfaltenos, em todo o mundo; o entendimento detalhado dos mecanismos de estabilização de emulsões com asfaltenos continuará a ser de grande interesse para a comunidade científica e de engenharia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os asfaltenos foram precipitados de uma amostra de Resíduo de vácuo fornecida pela refinaria REPAR do Paraná. A carga de Resíduo de Vácuo foi amostrada em 24/03/2015 quando a unidade processava uma mistura de petróleos composta pelas correntes apresentadas na Tabela 1:

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DO RESÍDUO DE VÁCUO

PETRÓLEO	(%v)
A	66,8
B	14,2
C	5,33
D	2,82
E	2,7
F	2,32
G	1,77
H	1,61
I	1,33
J	1,11

As características físico-químicas do RV são encontradas na tabela 2:

TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO RESÍDUO DE VÁCUO

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO	RESULTADO	UNIDADE
Enxofre total	D 4294	0,928	%massa
Densidade relativa (20,4 ⁰ C)	D 70	1,004	N/A
Viscosidade Brookfield (140 ⁰ C)	D 4402	315	cP
Viscosidade Brookfield (177 ⁰ C)	D 4402	65	cP

O Resíduo de Vácuo (RV) é uma das frações obtidas durante o processamento do petróleo e normalmente possui uma elevada concentração de asfaltenos. Devido a esta característica, este material foi escolhido, pois assim pode-

se trabalhar com uma economia de reagentes e otimização de tempo no fracionamento.

Basicamente a parte experimental desta dissertação será dividida em três partes:

- 1) Extração, fracionamento dos asfaltenos; realizada LACAUT (Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – UFPR – Curitiba / PR).
- 2) Caracterização dos asfaltenos; realizada no LabPetro (Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Caracterização de Óleos Pesados - UFES – Vitória / ES).
- 3) Preparo de emulsões modelo, caracterização e análise da estabilidade, realizados nos laboratórios EMULTEC (Laboratório de Emulsões – UFPR – Curitiba/PR).

Algumas propriedades foram escolhidas para caracterizar o RV, as frações asfálticas e a estabilidade das emulsões. Este capítulo irá apresentar os procedimentos experimentais e as técnicas instrumentais que foram utilizadas nesta dissertação.

4.1 Precipitação e fracionamento dos asfaltenos do Resíduo de Vácuo

4.1.1 Precipitação da fração AH

A metodologia empregada foi baseada no trabalho de (FOSSEN *et al.*, 2003), e será descrita a seguir.

Para o processo de precipitação, inicialmente o resíduo de vácuo é aquecido a 140°C para garantir homogeneidade da amostra.

Amostras do Resíduo de Vácuo foram pesadas (em torno de 4 gramas) e diluídas em 160 mL de n-heptano (Vetec, 99,5%). A solução foi agitada por 24 horas em agitador magnético (FISATOM) e filtrada à vácuo com filtro de 0.45 µm (Milipore) (FIGRA 15). O precipitado denominado AH foi lavado com excesso de n-heptano (quente) para remoção de outros componentes que pudessem ter ficado retidos em seguida foram estocado em dessecador para evaporação do n-heptano, por 36

horas.

A determinação gravimétrica do teor de asfaltenos foi feita com mais de três réplicas. O teor de asfaltenos foi calculado a partir da relação entre as massas de asfaltenos e as massas iniciais das amostras de resíduo de vácuo.

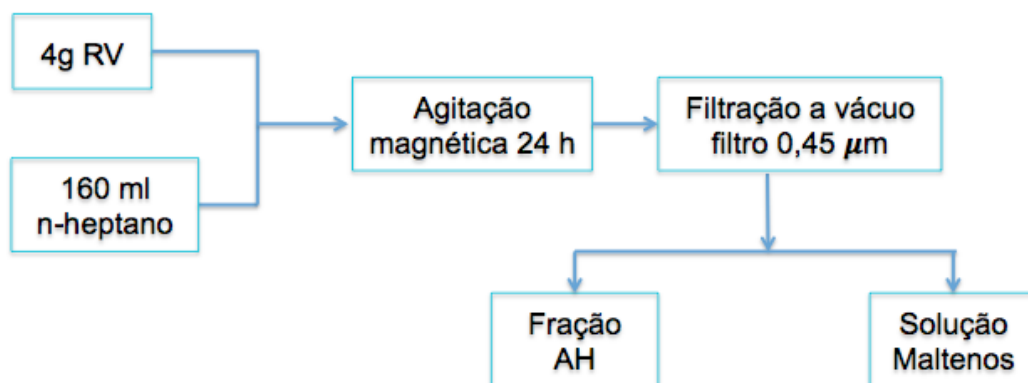


FIGURA 15 - ESQUEMA DE PRECIPITAÇÃO DA FRAÇÃO AH.

4.1.2 Fracionamento dos Asfaltenos

Duas diferentes frações de asfaltenos foram obtidas através de precipitações sucessivas com n-heptano. A metodologia empregada foi baseada no trabalho de (FOSSEN *et al.*, 2003), e será descrita a seguir.

A primeira fração foi precipitada utilizando-se uma razão de n-heptano /resíduo de vácuo de 4:1 (baseado em massa/massa). Amostras de aproximadamente 4 gramas foram pesadas e diluídas em quatro vezes a massa de heptano. A solução foi agitada em agitador magnético por 24 horas e em seguida filtrada a vácuo com filtro de 0.45 µm. O precipitado designado A4 foi lavado com excesso de n-heptano (quente) e estocado em dessecador por 36 horas.

A segunda fração foi obtida, adicionando n-heptano ao sobrenadante da etapa anterior. A solução foi pesada e desse valor foi descontado a massa de asfaleno A4 precipitada, assim a relação resíduo de vácuo / n-heptano foi ajustada para 10 e uma consecutiva precipitação seguindo o mesmo procedimento anterior foi realizada. O precipitado desta segunda etapa foi designado A10 (FIGURA 16).

A determinação gravimétrica do teor de asfaltenos foi feita com mais de três réplicas. O teor de asfaltenos foi calculado pela relação entre as massas de

asfaltenos e as massas iniciais das amostras de resíduo de vácuo pesadas.

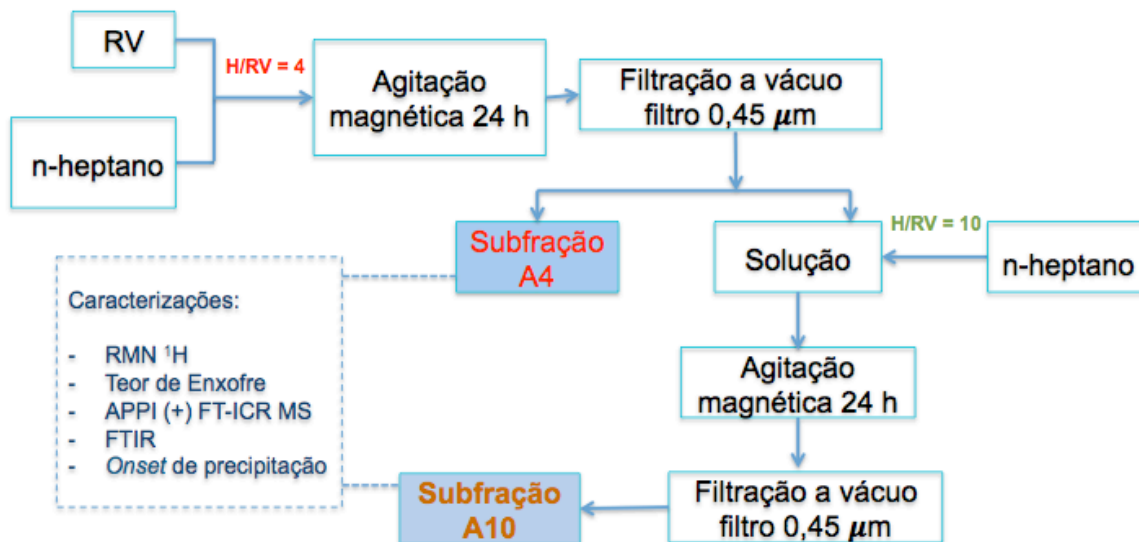


FIGURA 16 - FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.

4.1.3 Caracterização dos asfaltenos

4.1.3.1 Ressonância Magnéticas Nuclear de Prótons RMN ¹H

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H) consiste em submeter à amostra a um campo magnético e registrar em um espectro os momentos magnéticos dos núcleos dos átomos de interesse. O deslocamento dos momentos magnéticos dos núcleos é função do ambiente químico em que se encontra o respectivo núcleo (RAMOS, 2001). Diferenças nos espectros mostrando o surgimento e/ou desaparecimento de hidrogênios (ainda que em diferentes regiões do espectro) são capazes de indicar variações na composição das amostras. Com a utilização dessas análises consegue-se elucidar as estruturas químicas de óleos pesados, resíduos de vácuo e asfaltenos.

As amostras de RV e respectivas frações de asfaltenos, foram analisadas utilizando um espectrômetro da marca Varian de 400 MHz, com sonda 5 mm

BroadBand ^1H / ^{19}F /X a 25 $^{\circ}\text{C}$, na frequência de 400 MHz. A porcentagem de hidrogênios aromáticos em cada amostra de asfalteno foi calculada de acordo com a ASTM 5292-99.

4.1.3.2 Teor de Enxofre

A determinação do teor de enxofre total das frações asfálticas foi determinada de acordo com ASTM 4294, utilizando o equipamento de fluorescência de Raio-X, da marca OXFORD, modelo TWIN-X.

As amostras foram inseridas sólidas em células pré montadas segundo manual do equipamento, e os seguintes parâmetros foram configurados: modo automático da curva de calibração, tempo de medida de 7 minutos e 3 repetições para cada célula da amostra. Os resultados utilizados foram a média dos valores das 3 repetições que é fornecido automaticamente pelo equipamento.

4.1.3.3 Espectrometria de Massas da Ressonância Ciclotrônica de íons por Transformada de Fourier (FT-ICR-MS)

Vários são os métodos utilizados para descrever as características gerais dos asfaltenos. Atualmente, a espectrometria de massas da Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (do inglês: Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry - FT-ICR MS) é uma das poucas técnicas que permite a análise a nível molecular de misturas complexas, tais como asfaltenos (CHO *et al* 2012). Medições precisas de massa definem uma única composição elementar ($\text{C}_c\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o\text{S}_s$) e DBE (ligação dupla equivalente), facilitando a classificação quanto ao conteúdo heteroatômico e grau de aromaticidade. Dados MS de alta resolução possui o poder necessário para resolver individualmente cada componente de uma matriz complexa, sendo capaz de discriminar íons com uma pequena diferença de massa.

A teoria de operação de um analisador de massas do tipo FT-ICR foi dividida em três partes: movimento ciclotrônico de íons, cela de ICR (cela magnética capaz de armazenar os íons), excitação e detecção do íon. Resumidamente o que acontece é que ao serem gerados por uma fonte de ionização, os íons são confinados em uma cela de ICR. Devido à ação do campo magnético uniforme, os íons assumem um movimento circular incoerente em uma determinada posição. Todavia, o sinal do ICR é detectável somente se os íons apresentarem um movimento sincronizado (em fase). Assim, aplica-se um campo elétrico (rf) externo de magnitude igual à frequência ciclotrônica tornando o movimento dos íons coerente e detectável. O sinal de ICR (domínio de tempo) é obtido devido à aproximação de uma carga aos dois eletrodos de detecção. O espectro em domínio de frequência é conversível a um 46 espectro em domínio de m/z por meio da transformada de Fourier de um sinal de ICR digitalizado no domínio de tempo, e então, após uma simples manipulação matemática, este é transformado em domínio de massa. (DALMASCHIO, 2012), (VAZ, 2010).

Resíduo de vácuo e suas frações de asfaltenos foram caracterizados utilizando um espectrômetro de massas (FT-ICR MS), *Solariux* 9.4T (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) operando em uma faixa de m/z de 200-1200. A fonte de ionização escolhida foi APPI no modo positivo de aquisição de íons. Os parâmetros de fonte APPI (+) foram:

TABELA 3 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS APPI(+)FT-ICR MS DAS AMOSTRAS DE RV E FRAÇÕES DE ASFALTENOS

PARÂMETROS	APPI(+)
Voltagem no capilar (V)	-3000
<i>End plate off set</i> (V)	-500
Temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$)	250
Pressão do gás nebulizador (bar)	2
Temperatura de vaporização ($^{\circ}\text{C}$)	320
<i>Skimmer</i> (V)	60
Voltagem de colisão (V)	-50

Preparo das soluções: Foram preparadas soluções de RV e das frações de asfaltenos em tolueno na concentração $\approx 1\text{-}2 \text{ mg.mL}^{-1}$. Para completa homogeneização, as soluções foram levadas a banho ultrassônico durante 5 minutos

e as soluções resultantes foram injetadas para dentro da fonte de APPI (+) a um fluxo de $10\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Interpretação dos dados: Os espectros APPI(+)-FT-ICR MS foram adquiridos e processados utilizando o *software* Compass Data Analysis[®] (Bruker Daltonics - Bremen, Alemanha). Os dados obtidos foram tratados pelo *software* Composer Petroleum Analysis[®] (Sierra Analytics) desenvolvido especialmente para o processamento das análises de petróleo. Para facilitar a interpretação e a visualização das informações, foram construídos os seguintes gráficos: distribuição de classes de compostos heteroatômicos, diagramas de van Krevelen, DBE versus intensidade e DBE versus número de Carbono. A DBE é a medida da quantidade de anéis mais duplas ligações na molécula, e pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\text{DBE} = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad (1)$$

onde c, h e n são os números de átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio respectivamente. Quanto mais alto o valor de DBE, maior a deficiência em hidrogênio da molécula.

4.1.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR é uma importante técnica de caracterização, sendo muito utilizada na identificação da natureza química de vários tipos de materiais. O método está baseado na absorção da luz infravermelha pelas moléculas que ao absorver tornam-se vibracionalmente excitadas. A frequência de vibração das moléculas depende tanto da massa molar dos seus átomos, quanto da força de ligação.

Para a aquisição dos espectros de FTIR das amostras de RV e amostras das frações de asfaltenos, utilizou-se um espectrômetro modelo FTLA 2000-102, do fabricante ABB Bomen. O espectro foi varrido de 4000 a 400 cm^{-1} no modo de

transmissão com uma resolução de 4 cm^{-1} . A determinação da intensidade dos picos foi realizada através do software GRAMS/AI.

4.1.3.5 *Onset* de Precipitação dos Asfaltenos

Os asfaltenos são conhecidos pela sua tendência à precipitação e deposição causando sérios problemas durante a produção, refino e transporte do petróleo. Por este motivo, muitas técnicas vem sendo desenvolvidas para se entender e medir a precipitação dos asfaltenos. Além dos problemas de deposição, o conhecimento do *onset* de precipitação dos asfaltenos é de grande importância quando o objetivo é se estudar a estabilidade de emulsões, isso porque segundo MCLEAN and KILPATRICK (1997), os asfaltenos são mais efetivos na estabilidade de emulsões quando estão próximos ou além do seu *onset*. Uma das maneiras de se medir o *onset* dos asfaltenos, é adicionando volumes conhecidos de agente precipitante, como n-pentano e n-heptano em dispersões de asfalto em tolueno. O ponto de *onset* é definido como a mínima quantidade de precipitante necessária para que ocorra a precipitação do asfalto do petróleo (TAVAKKOLI, M. *et al.* 2014).

O *onset* de precipitação das diferentes frações asfálticas foram feitas pela adição de volumes n-heptano às soluções pré preparadas de asfalto em tolueno. Estas soluções foram investigadas no Espectrômetro na região do UV-Vis modelo Varian Cary 50, usando um comprimento de onda de 875nm (LOUREIRO, T. *et al.* 2015).

Inicialmente, soluções de asfalto em tolueno com concentração de 5% (massa/volume) foram preparadas e homogêneas na incubadora tipo *shaker* (MARCONI, MA 410) por 24 horas. Após este período, a dispersão foi levada ao banho ultrassônico (UNIQUE, ULTRACLEANER 1600) por 15 minutos para a completa homogeneização. Em tubos de centrifuga, foram misturados 1 mL de cada dispersão à 9 mL de uma mistura de n-heptano:tolueno (SYNTH, 99,5%) em diferentes proporções (0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10) de maneira que em cada tubo a concentração final de asfaltenos fosse de 0,5% (massa/volume). Estas amostras foram levadas novamente a uma agitação em

shaker por 24 horas, seguidas de centrifugação a 3000 rpm por 30 min. Só então as amostras foram analisadas no Espectrômetro.

4.2 Preparo das Emulsões

Emulsões modelo, contendo como fase óleo as dispersões de asfaltenos em heptol foram sintetizadas em laboratório para que se pudesse analisar a influência destas frações na estabilidade das emulsões, seguindo o seguinte procedimento:

1 – A fase óleo modelo foi preparada com 0,5% (massa) de asfaltenos dispersos em uma solução de Tolueno/n-Heptano na razão de 40:60; razão escolhida por estar acima do *onset* de precipitação de todas as frações. Inicialmente, para garantir a completa dispersão, os asfaltenos foram diluídos em tolueno e agitados em *shaker* por 24 horas. Após esse período, n-heptano foi adicionado e a solução foi levada ao banho ultrassônico por 60 minutos.

2 - Para representar de maneira aproximada a salinidade da água de produção, foi preparado uma solução aquosa de água deionizada com cloreto de sódio (99%, BIOTEC) na concentração 50 g.L⁻¹. Esta solução foi previamente preparada de modo que os valores de pH se encontrassem na faixa entre 5,4 - 5,6.

3 – Fase óleo e fase água na relação 50:50 foram submetidas ao cisalhamento utilizando um homogeneizador Polytron (PT 3100D), na condição de rotação de 18000 rpm por 3 minutos.

- O tempo e a velocidade de agitação foram escolhidos com a meta de formar emulsões com aspecto uniforme e sem a presença de água livre e fase óleo separadas ao final da agitação.

- Foram preparados 15 mL de emulsão para todos os experimentos utilizando sempre o mesmo tubo de vidro para que fosse mantida em todas as emulsões as mesmas condições de parede.

- Todos os experimentos foram feitos à temperatura ambiente (20-24 °C).

A FIGURA 17 apresenta esquematicamente o procedimento do emulscionamento.

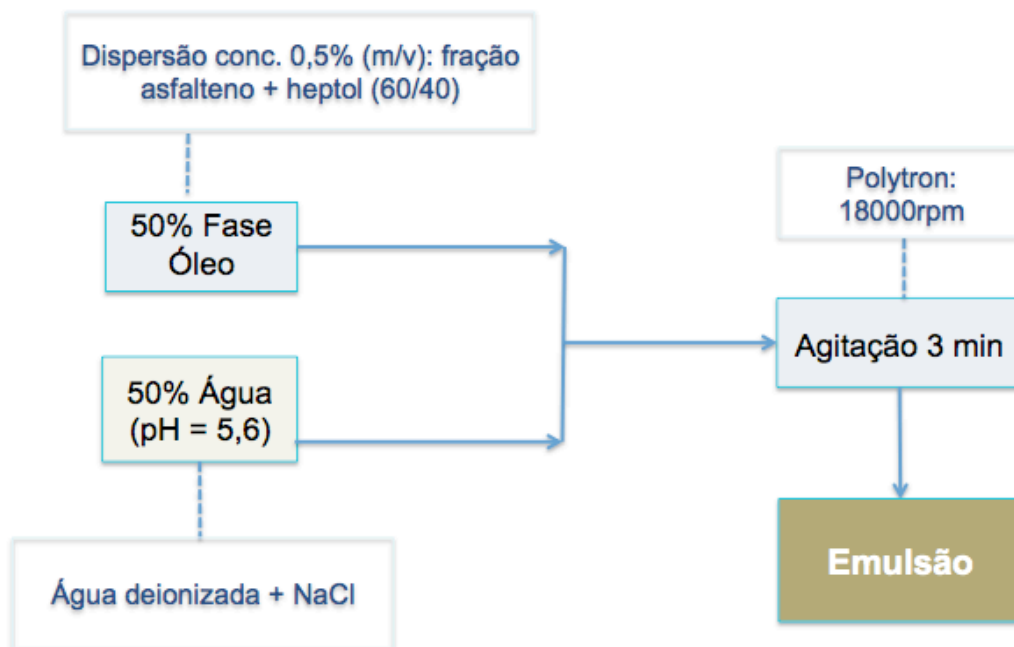


FIGURA 17 - SÍNTESE DAS EMULSÕES.

4.2.1 Caracterização das emulsões de petróleo e emulsões modelos

Após o cisalhamento, as emulsões foram transferidas para tubos de centrífuga de 0,1 mL de graduação e mantidas a temperatura ambiente por 24 horas para análise de separação gravitacional e análise microscópica.

Após 24 horas, as emulsões foram centrifugadas a 5000 rpm por 15 minutos. A fase óleo livre foi analisada no UV-vis espectro e a fase emulsionada designada DLP analisada no Karl Fischer.

A FIGURA 18 apresenta resumidamente os procedimentos realizados para caracterização das emulsões sintetizadas.

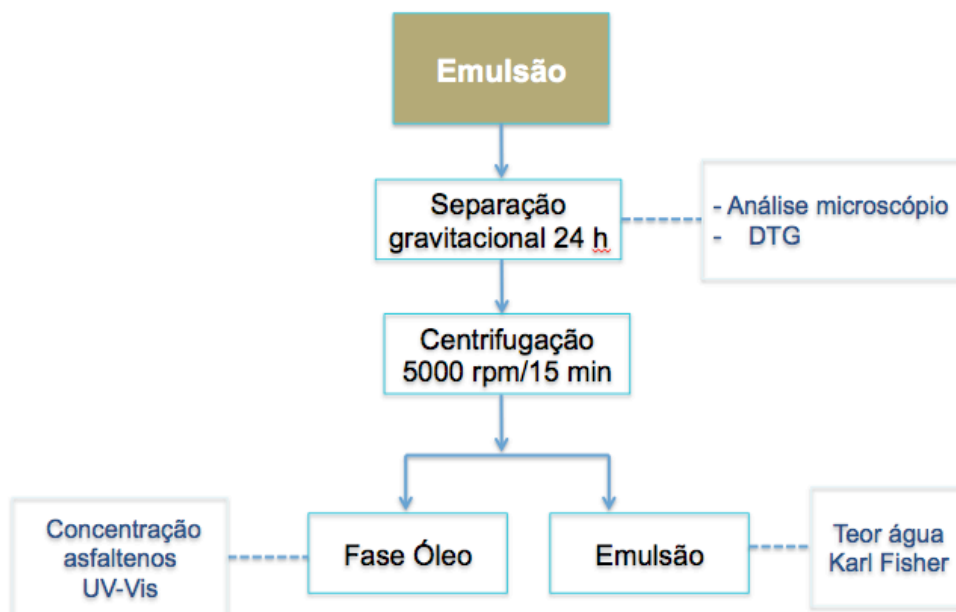


FIGURA 18 - CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES.

4.2.1.1 Características da emulsão (A/O ou O/A)

Uma amostra da emulsão foi colocada em água pura e uma segunda amostra foi colocada em óleo puro. Para todas as emulsões sintetizadas, a dissolução foi completa na fase óleo, sendo comprovado que as emulsões são do tipo A/O.

4.2.1.2 Teste de garrafa (bottle test)

O teste da garrafa é o mais conhecido e também o mais simples método para estudar estabilidade de emulsões.

Neste método, as emulsões são preparadas e colocadas em frascos graduados e em intervalos regulares e pré determinados, o volume, quer da fase água, quer da fase óleo separados da emulsões, são observados. Para as emulsões preparadas, foram escolhidos tubos de centrífuga de 15 mL com graduação de 0,1 mL. Foram anotados os volumes de fase água e fase óleo separados, nos tempos

de 3 horas e 24 horas após o emulscionamento.

4.2.1.3 Determinação da distribuição do tamanho de gotas por microscopia

A determinação da distribuição e do tamanho de gotas de um sistema emulsionado pode fornecer valiosas informações a respeito de sua estabilidade devido à influência destes parâmetros sobre os processos de coalescência e sedimentação (KILPATRICK et al., 2001).

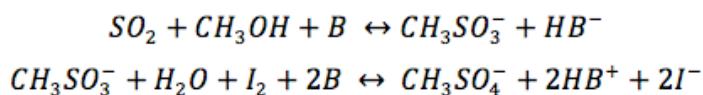
A análise de microscopia ótica foi realizada utilizando um microscópio invertido Zeiss Observer D1 (Zeiss Vision GmbH, Alemanha), com aproximação de 1600X e com captura de imagem. As imagens foram processadas no software Axio Vision. As emulsões estáveis foram analisadas em temperatura ambiente e em dois intervalos diferentes: 3 e 24 horas após o emulscionamento.

A análise DTG foi realizada em três micrografias diferentes e com uma contagem mínima de 300 gotas para a obtenção do diâmetro médio de gotas.

4.2.1.4 Determinação do teor de água da emulsão – Titulação por Karl Fisher

Para a análise do teor de água da emulsão formada, foi utilizado um método de titulação volumétrica baseado na ASTM D 1744 utilizando o titulador volumétrico fabricado pela KEM modelo EBU-610-KF – Automatic Potentiometric Titrator AT-510.

O princípio desse método baseia-se na reação quantitativa de água com dióxido de enxofre na presença de álcool (metanol) e uma base orgânica, segundo a equação:



onde B é uma base orgânica. A base utilizada foi o Imidazol ($C_3H_4N_2$) e o solvente de titulação foi metanol seco (max. 0,005% H_2O). A emulsão a ser titulada foi diluída em uma solução de clorofórmio (PA SYNTH 99,8%)/metanol (max 0,005% PANREAC) na razão 3:1. O teor de água da emulsão foi calculado como segue:

$$T = \frac{C * F * 1000}{W} \quad (2)$$

onde;

T é o teor de água, em miligramas por quilograma de amostra;

C é o volume de reagente requerido para a titulação da amostra, em mililitros;

F é o equivalente em água do reagente de Karl Fisher, em $mg.mL^{-1}$;

W é a massa da amostra utilizada, em mg.

4.2.1.5 Determinação da concentração de asfaltenos na fase óleo livre

As concentrações de asfaltenos na fase óleo livre foram quantificadas por uma medida de absorbância com o espectômetro UV-vis (Shimadzu Corporation), segundo metodologia apresentada por KELESOGLU *et. al.* (2014).

Inicialmente foram construídas curvas de calibração com intervalos de concentração de asfaleno entre $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ a $0,06 \text{ g.L}^{-1}$. Para a construção das curvas, os asfaltenos foram dissolvidos em 10mL de uma solução contendo 9mL tolueno + 1mL de Heptol (proporção H/T = 60:40) e levados a agitação branda por 24 horas. Após esse período, as soluções foram diluídas em tolueno (proporção 1mL de solução / 9 mL de tolueno) e a absorbância foi lida no comprimento de onda de 336 nm.

As amostras de fase óleo livre foram diluídas em tolueno e lidas no comprimento de onda de 336 nm. Com a regressão linear obtida das curvas de calibração, foi possível calcular a concentração de asfaltenos na fase óleo livre.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em duas partes. Na primeira parte são abordados os resultados obtidos com a precipitação e fracionamento dos asfaltenos e suas respectivas caracterizações. Na segunda parte são discutidos o efeito destas frações como estabilizantes nas emulsões sintetizadas.

5.1 Precipitação e fracionamento dos Asfaltenos

As fração e subfrações de asfaltenos foram precipitadas com diferentes razões de n-heptano/RV. A primeira subfração foi obtida com uma razão 4:1 (m/m) de n-heptano/resíduo de vácuo. A razão inicial de 4:1 foi escolhida, pois com a adição de volumes menores de n-heptano a solução apresentava uma alta viscosidade que impossibilitava a filtração com os sistemas disponíveis. A segunda subfração foi precipitada a partir do filtrado e ajustando a razão (m/m) n-heptano/resíduo de vácuo em 10:1. A fração “total” de asfaleno foi precipitada com excesso de n-heptano, uma razão (v/v) de 40:1 n-heptano/resíduo de vácuo, assim como tem sido encontrado na literatura. Os rendimentos em %massa obtidos para cada etapa da precipitação podem ser vistas na tabela 4.

TABELA 4 – PERCENTUAL EM MASSA DE ASFALTENOS OBTIDOS PELA PRECIPITAÇÃO COM DIFERENTES VOLUMES DE SOLVENTE

FRAÇÃO	PERCENTUAL (% m/m)
Asfaltenos AH (40:1)	11,2 ± 0,2
Asfaleno A-4 (4:1)	6,8 ± 0,3
Asfaleno A-10 (10:1)	3,2 ± 0,2

Como era esperado, o resíduo de vácuo possui um elevado teor asfaltenos (11,2%). No entanto apenas duas subfrações asfaltênicas diferentes foram obtidas, pois 89% de todo asfaleno presente no RV foi precipitado em duas etapas de fracionamento. O restante dos asfaltenos que permaneceram no filtrado da segunda

etapa, não foram precipitados, tendo em vista que o seu baixo rendimento inviabilizaria a síntese de emulsões.

Cada uma das frações asfálticas obtidas, bem como o Resíduo de vácuo (RV), foram analisados e caracterizados por meio das técnicas de RMN, APPI(+) FT-ICR MS e FTIR.

5.2 Caracterização dos asfaltenos

5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de prótons RMN ^1H

Os espectros de hidrogênio de todas as amostras apresentam os picos relativos a região de hidrogênios aromáticos e alifáticos como esperado, e são apresentados no apêndice A. A TABELA 5 apresenta a porcentagens de hidrogênio aromáticos e alifáticos do resíduo de vácuo e suas respectivas frações de asfaltenos.

Comparando-se a fração e as subfrações de asfaltenos ao resíduo de vácuo, observar-se um aumento do grau de aromaticidade das frações em relação ao RV. Já os valores observados para a fração AH e as subfrações A4 e A10 apesar de similares, apresentam os seguintes valores para a razão $H_{\text{arom}}/H_{\text{alif}}$: Fração AH = 0,12; subfração A4 = 0,11 e subfração A10 = 0,12, demonstrando uma tendência mais aromática da fração AH e subfração A10 em relação a subfração A4.

TABELA 5 – TEOR DE HIDROGÊNIOS AROMÁTICO E ALIFÁTICO POR RMN ^1H PARA AMOSTRAS DE RV E SUAS RESPECTIVAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS

AMOSTRA	TEOR $H_{\text{aromático}}$ (%)	TEOR de $H_{\text{alifático}}$ (%)
Resíduo de Vácuo	5,9	94,1
Fração AH	10,4	89,6
Subfração A4	10,3	89,7
Subfração A10	10,6	89,4

5.2.2 Perfis dos espectros de APPI(+) FT-ICR MS

5.2.2.1 FT-ICR espectro de massa

A FIGURA 19 apresenta os espectros de massa do resíduo de vácuo e suas respectivas fração e subfrações de asfaltenos. Para todas as amostras, os espectros apresentaram compostos com amplitude de m/z entre 200-650, porém os máximos da distribuição gaussiana são diferentes para cada amostra. Quando comparadas as amostras de asfaltenos, os seguintes valores de massa molar média (M_w) são observado: **A-4** ($M_w = 511,0$) > **AH** ($M_w = 431,5$) \geq **A-10** ($M_w = 428,1$). O perfil gaussiano da subfração A-10 é bastante similar ao perfil da fração AH, porém com abundância relativa menor. Já a subfração A-4 precipitada com uma razão de 4:1 n-heptano/RV possui alta abundância relativa em componentes mais pesados, e portanto apresentou o maior valor de M_w .

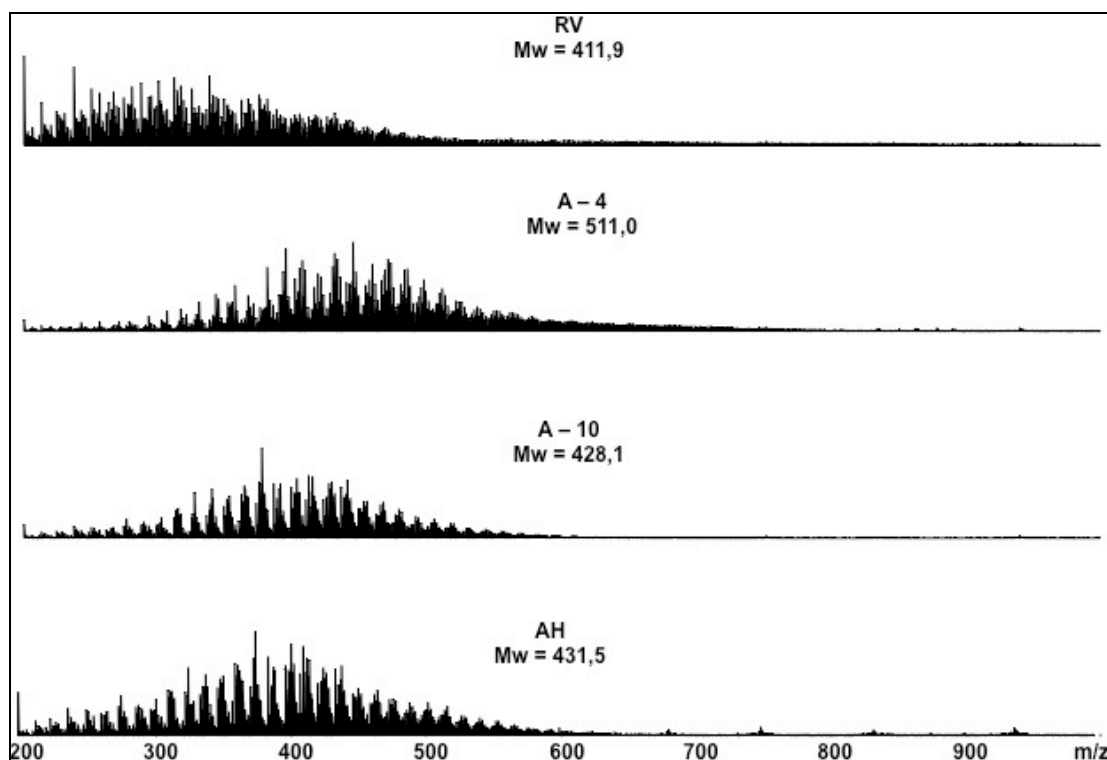


FIGURA 19 - ESPECTRO DE MASSA PARA RV E SUAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS LIDAS APPI (+) FT-ICR MS.

Existem alguns trabalhos na literatura que fazem a caracterização de frações asfálticas por APPI (+). Analisando os espectros de massa das frações de asfaltenos obtidas do RV, observam-se valores para M_w menores que os valores reportados na literatura. Porém $M_w < 600\text{Da}$ foram obtidos por PEREIRA *et. al.* (2014), sugerindo que frações asfálticas oriundas de petróleos brasileiros apresentam valores de M_w menores.

5.2.2.2 Distribuição de Classes, teor de Enxofre, DBE x Número de Carbono e diagrama de van Krevelen

A FIGURA 20 mostra a distribuição de classes de compostos polares e não polares para o (a) RV e (b) seus respectivos asfaltenos.

O mecanismo utilizado promoveu preferencialmente a ionização de hidrocarbonetos (HC e HC [H]) e compostos nitrogenados básicos (N e N[H]) para todas as amostras. Para ambos os gráficos, é possível observar a duplicação das classes, isso acontece porque a fonte APPI atua em dois mecanismos de ionização, transferência de prótons e elétrons, resultando em dois tipos diferentes de íons para o mesmo composto.

Com os dados da FIGURA 20(a) é possível observar que a amostra de RV possui uma grande abundância de compostos das classes nitrogenadas. Estas classes foram precipitadas com uma maior intensidade na subfração A4 (FIGURA 20b). Segundo FOSSEN (2007), a polaridade dos asfaltenos é resultado de seus grupos funcionais que contém heteroátomos (N, S e O), dessa maneira pode-se concluir que a subfração A4 possui uma maior polaridade em relação a fração AH e subfração A10.

Compostos contendo oxigênio também estão presentes em maior intensidade na subfração A4, o que confirma sua maior polaridade.

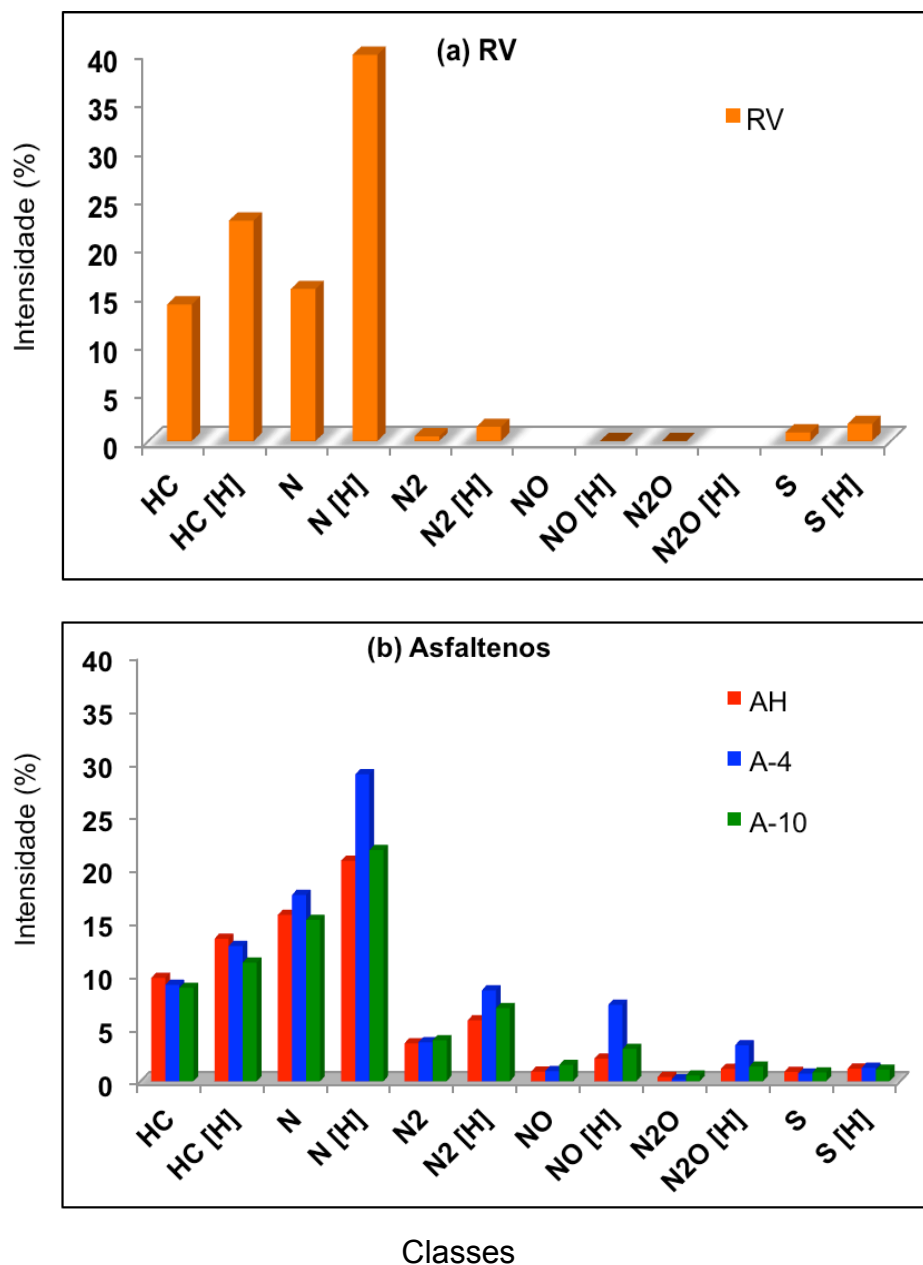


FIGURA 20 - PERFIL DA DISTRIBUIÇÃO DE CLASSES PARA (a) RV e (b) FRAÇÕES ASFALTÊNICAS OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE APPI(+) FT-ICR MS.

Por serem compostos menos básicos, a técnica de APPI(+) FT-ICR MS não fornece valores confiáveis para os compostos sulfurados. Assim sendo, mesmo aparecendo na análise de classes, o real teor de enxofre nas diferentes fração e subfrações foi analisado por espectrometria por Fluorescência de Raios-X. Os resultados apresentam que o método de fracionamento adotado, favoreceu uma maior precipitação desse heteroátomo na subfração A10.

TABELA 6 – TEOR DE ENXOFRE DAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS POR ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X

AMOSTRA	TEOR DE ENXOFRE (%)
RV	0,79
Fração AH	0,65
Subfração A4	0,64
Subfração A10	0,79

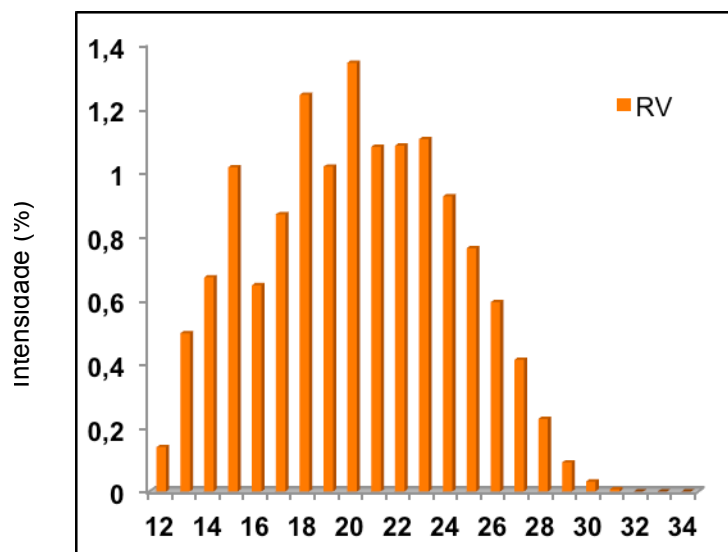
Os gráficos da FIGURA 21 apresentam valores de intensidade DBE para as classes mais abundantes HC e HC[H]. Para o RV nas FIGURAS 21(a) e 21(c) respectivamente, e para as frações de asfaltenos nas FIGURAS 21(b) e 21(d) respectivamente.

Para o perfil das frações de asfaltenos, FIGURAS 21(b) e 21(d), é possível observar que há um deslocamento em direção a valores mais altos de DBE quando comparados aos valores de DBE do RV, FIGURA 21(a) e FIGURA 21(c). Geralmente, as amostras apresentam um deslocamento para valores de DBE mais altos, em função de um aumento no grau de aromaticidade.

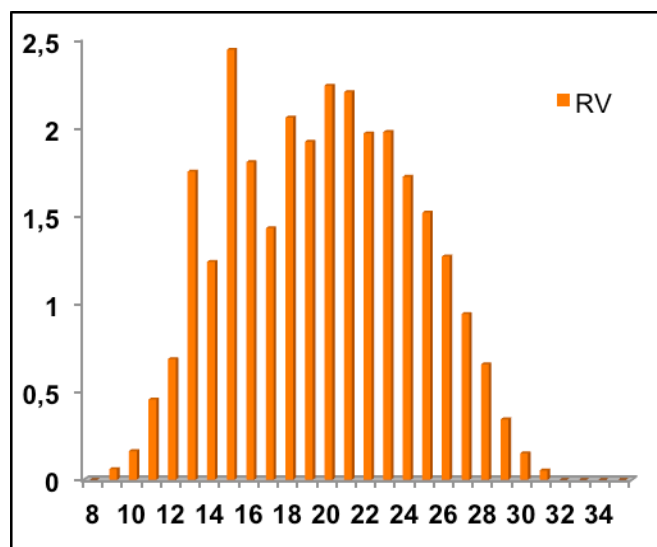
Comparando os resultados obtidos para a classe HC das diferentes frações, FIGURA 21(b), observa-se que abundâncias máximas para as diferentes frações asfálticas encontram-se em valores de DBE próximos; sendo DBE = 25 para o fração AH e DBE = 26 para as subfrações A4 e A10.

Já na FIGURA 21(d), observa-se que abundâncias máximas encontram-se em valores diferentes de DBE; sendo DBE = 27 para o fração AH, DBE = 23 para a subfração A4 e DBE = 25 para a subfração A10.

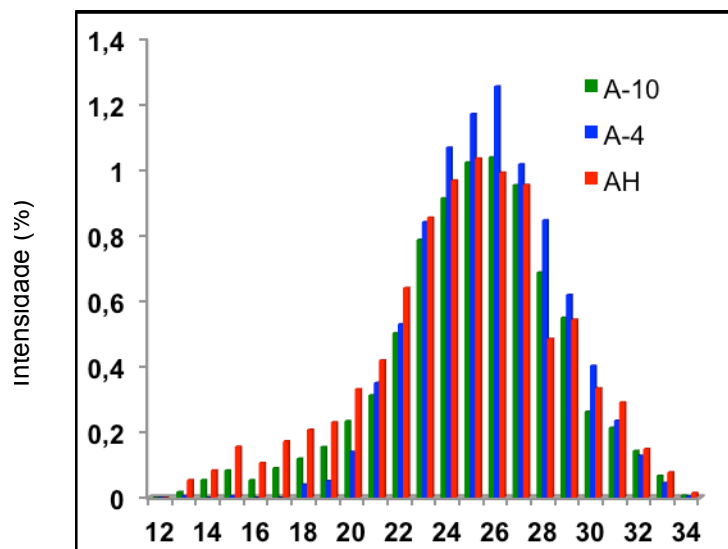
(a) Classe HC



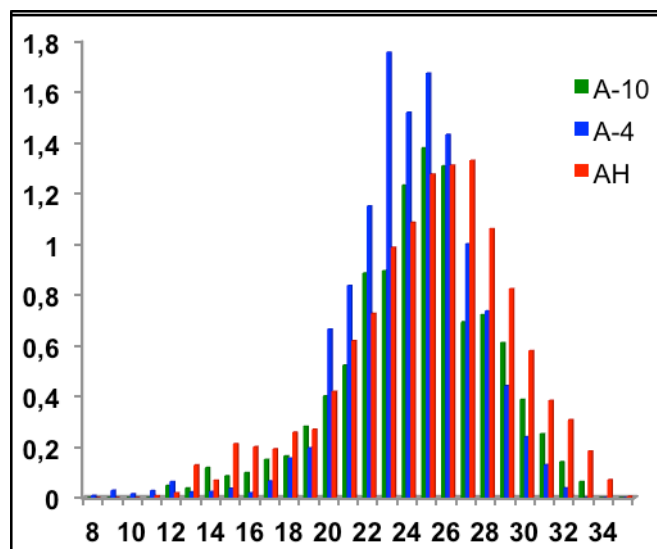
(c) Classe HC[H]



(b) Classe HC – Frações de Asfaltenos



(d) Classe HC[H] – Frações de Asfaltenos



DBE

FIGURA 21 - ABUNDÂNCIA RELATIVA DBE PARA AS CLASSES HC e HC [H].

Os gráficos da FIGURA 22 apresentam valores de intensidade DBE para as classes N e N[H]. Quando comparados os gráficos do RV, FIGURAS 22(a) e 22(c), com os gráficos das frações de asfaltenos, FIGURAS 22(b) e 22(d), o mesmo deslocamento para valores mais altos de DBE é observado para as frações de asfaltenos.

Para os perfis da classe N na FIGURA 22(b), observa-se que abundâncias máximas para as diferentes frações de asfaltenos encontram-se em valores de DBE

próximos; sendo DBE = 23 para fração AH e subfração A4 e DBE = 24 para a subfração A10. A FIGURA 22(d) apresentam abundâncias máximas em DBE = 23 para o fração AH e subfração A4, DBE = 22 para a subfração A10.

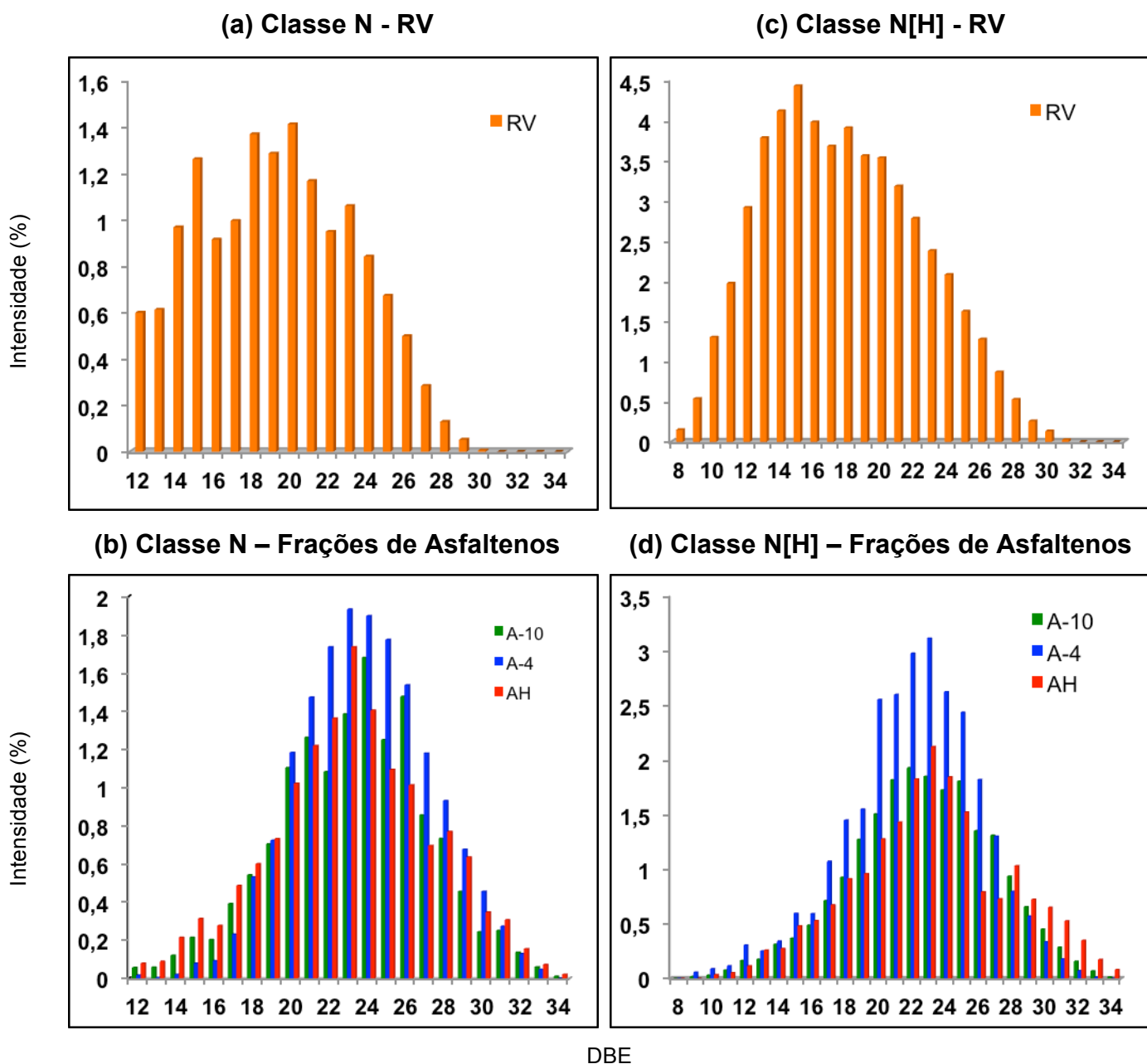


FIGURA 22 - ABUNDÂNCIA RELATIVA DBE PARA AS CLASSES N e N[H].

A FIGURA 23 mostra o gráfico de DBE vs NC para as classes mais abundantes HC, HC[H], N e N[H] adquiridas no modo APPI(+) para amostra do RV. Para os componentes não polares, uma faixa homogênea de distribuição dos compostos é observada com amplitude DBE = 10-30 e NC = C₁₅-C₄₅. Com os gráficos para as classes nitrogenadas, é possível observar uma grande abundância

destes compostos com valores de DBE e NC variando entre 10-30 e C₁₅-C₆₀ respectivamente.

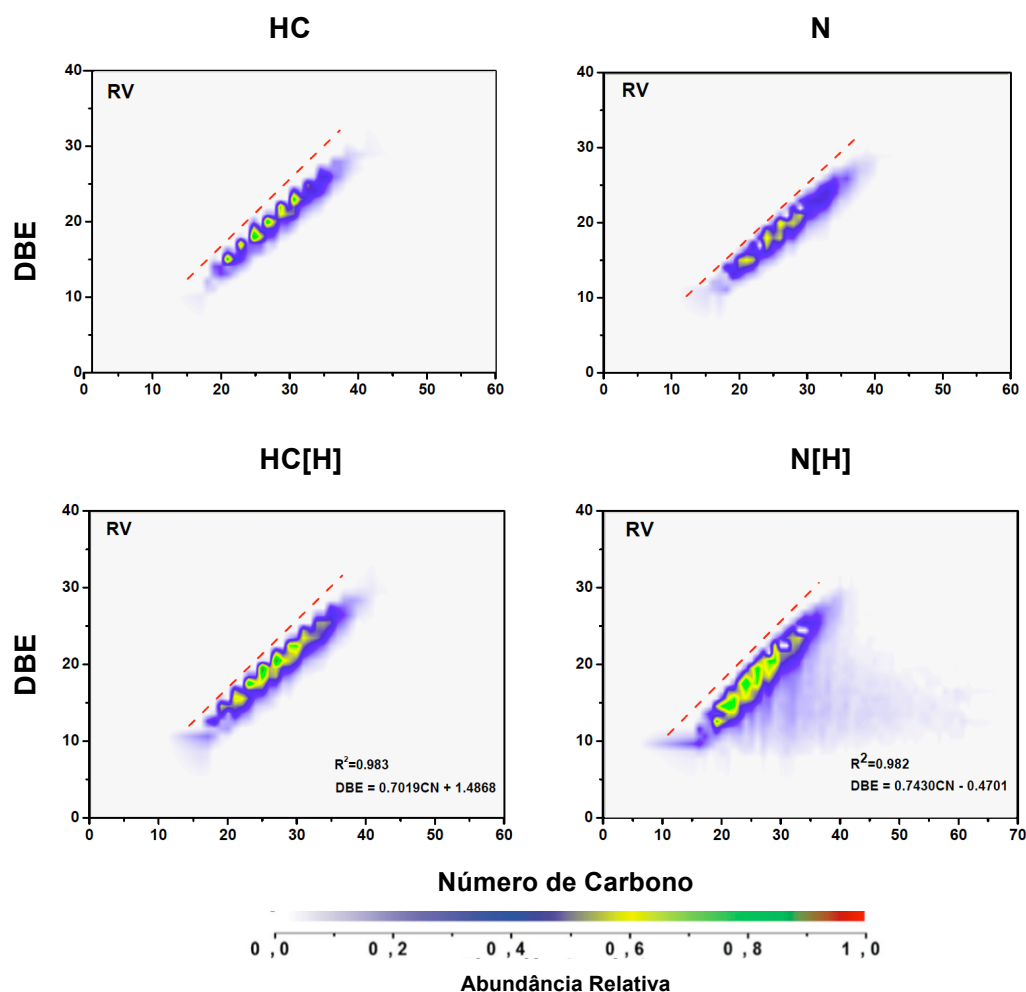


FIGURA 23 - GRÁFICO DE NÚMERO DE CARBONO VS DBE PARA AS CLASSES HC, HC[H], N E N[H] PARA AMOSTRA DO RV.

As FIGURAS 24 e 25 comparam os gráficos de Número de carbono vs DBE para as classes mais abundantes, HC e HC[H] (FIGURA 24) e N e N[H] (FIGURA 25) adquiridas no modo APPI(+) das amostras das frações de asfaltenos. Interpretações estruturais são possíveis com a análise destes gráficos, como por exemplo o conceito de limite planar. O limite planar é definido com uma linha que conecta os máximos valores de DBE aos respectivos valores de NC; uma regressão linear dessa linha fornece o grau de aromaticidade de cada amostra, já que um aumento nos valores da inclinação da reta estão relacionados ao aumento nos valores de $H_{\text{aromático}}$.

Na FIGURA 24, é possível observar que para cada valor de DBE há uma pequena amplitude de compostos em relação ao NC, conferindo imagens que formam uma linha com um ângulo de 45° entre os eixos DBE e NC. A inclinação da

reta fornece que o grau de aromaticidade das frações, observa-se que há um ligeiro aumento na aromaticidade seguindo a seguinte ordem: fração AH \approx subfração A10 > subfração A4.

Outros dados podem ser observados pelos gráficos de NC vs DBE da FIGURA 24. As amostras de asfaltenos apresentam uma faixa de distribuição dos componentes com amplitude (DBE = 10 – 35, NC = C₁₅ - C₅₀), no entanto as amostras da fração AH e subfração A10 apresentam uma distribuição mais homogênea ao longo desse intervalo.

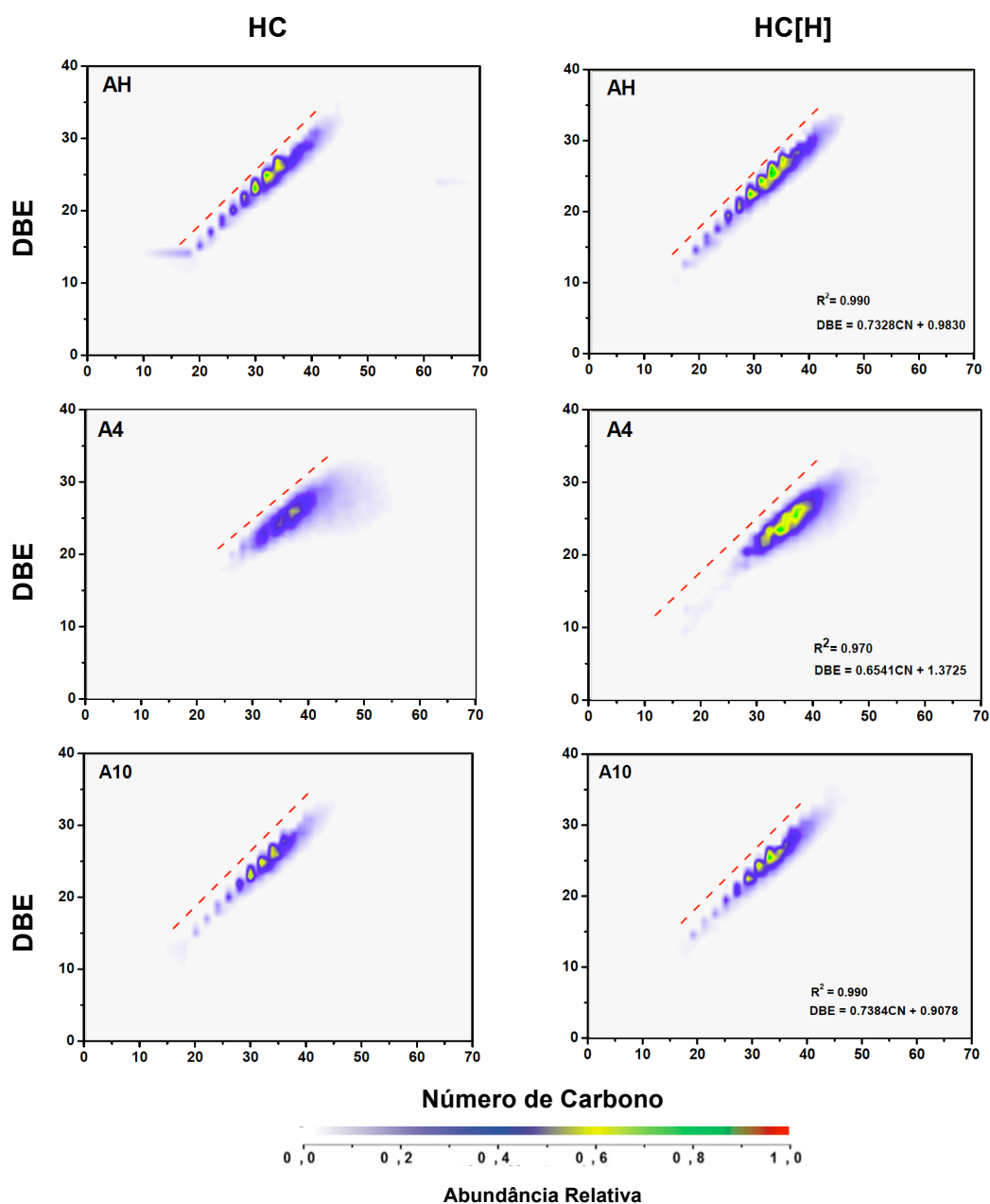


FIGURA 24 - GRÁFICO DE NÚMERO DE CARBONO VS DBE DAS CLASSES HC E HC[H] PARA AS AMOSTRAS DE ASFALTENOS.

De modo similar a FIGURA 24, a FIGURA 25 mostra os gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] para as diferentes fração e subfrações de asfalto. As amostras de asfaltos apresentam uma faixa de distribuição dos componentes com amplitude (DBE = 10 – 35, NC = C₁₅ – C₅₀). Novamente, observa-se um ligeiro aumento na aromaticidade seguindo a seguinte ordem: fração AH \approx subfração A10 > subfração A4. Já em termos de abundância, é possível observar uma maior intensidade destes compostos nitrogenados na subfração A4, em concordância com o gráfico de distribuição de classes.

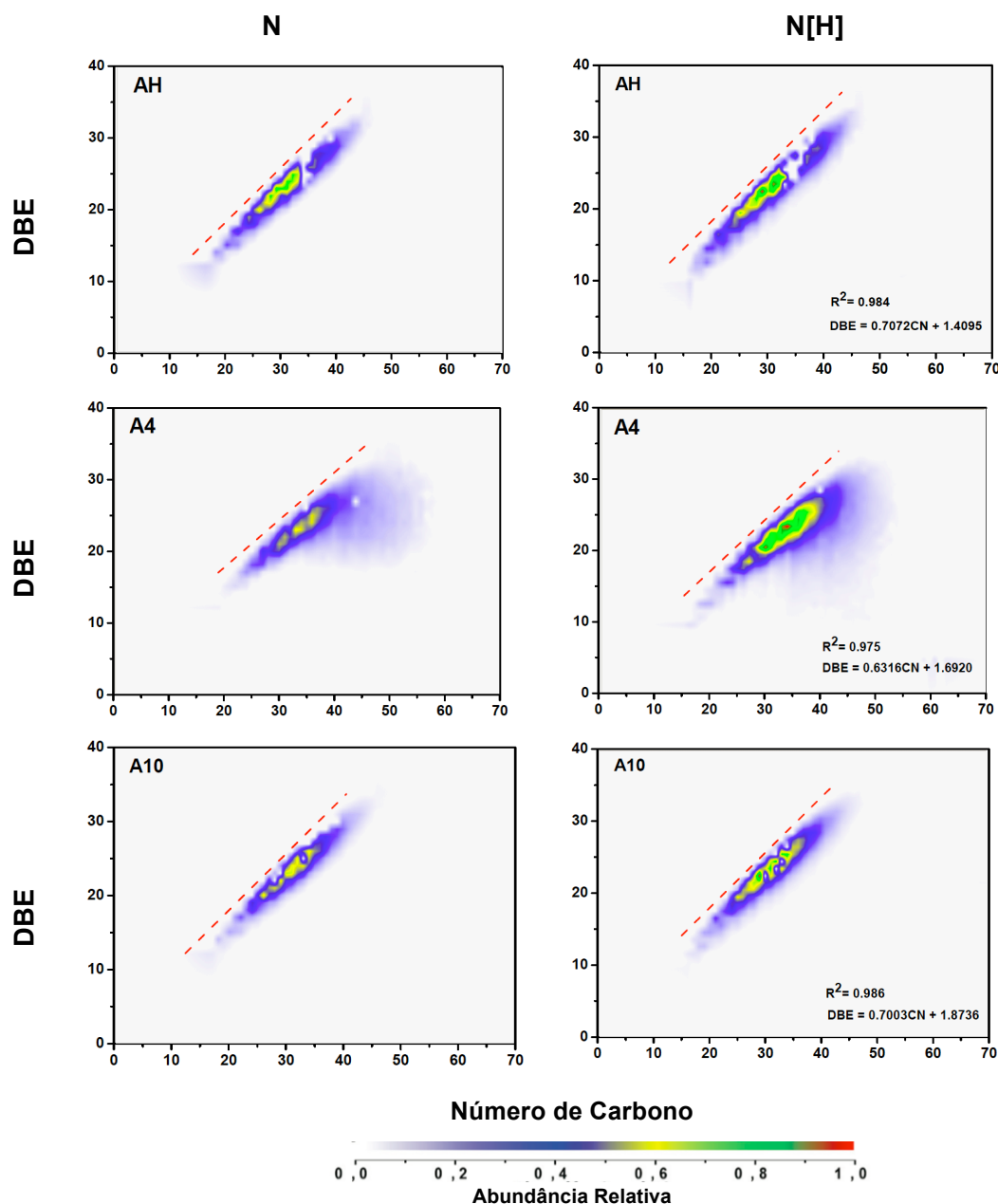


FIGURA 25 - GRÁFICO DE NÚMERO DE CARBONO VS DBE DAS CLASSES N e N[H] PARA AS AMOSTRAS DE ASFALTENOS.

A FIGURA 26 compara o perfil da classe de compostos N_x para as amostras de RV e das frações de asfaltenos. Uma maior amplitude dessa classe foi detectada para as amostras de RV e da subfração A4, estas amostras apresentaram abundância relativa de compostos N_x com razão H/C variando de 0,5 ~ 1,7; sendo que os compostos com maior abundância são os que apresentam razão H/C ~ 0,7. Já as frações AH e subfração A10 apresentam perfis bastante semelhantes e são caracterizadas pela razão H/C variando de 0,3 ~ 1,0 com elevada abundância relativa dos compostos com razão H/C ~ 0,5. Intervalos menores de H/C indicam uma maior aromaticidade, portanto uma tendência mais aromática é encontrada nas frações AH e subfração A10.

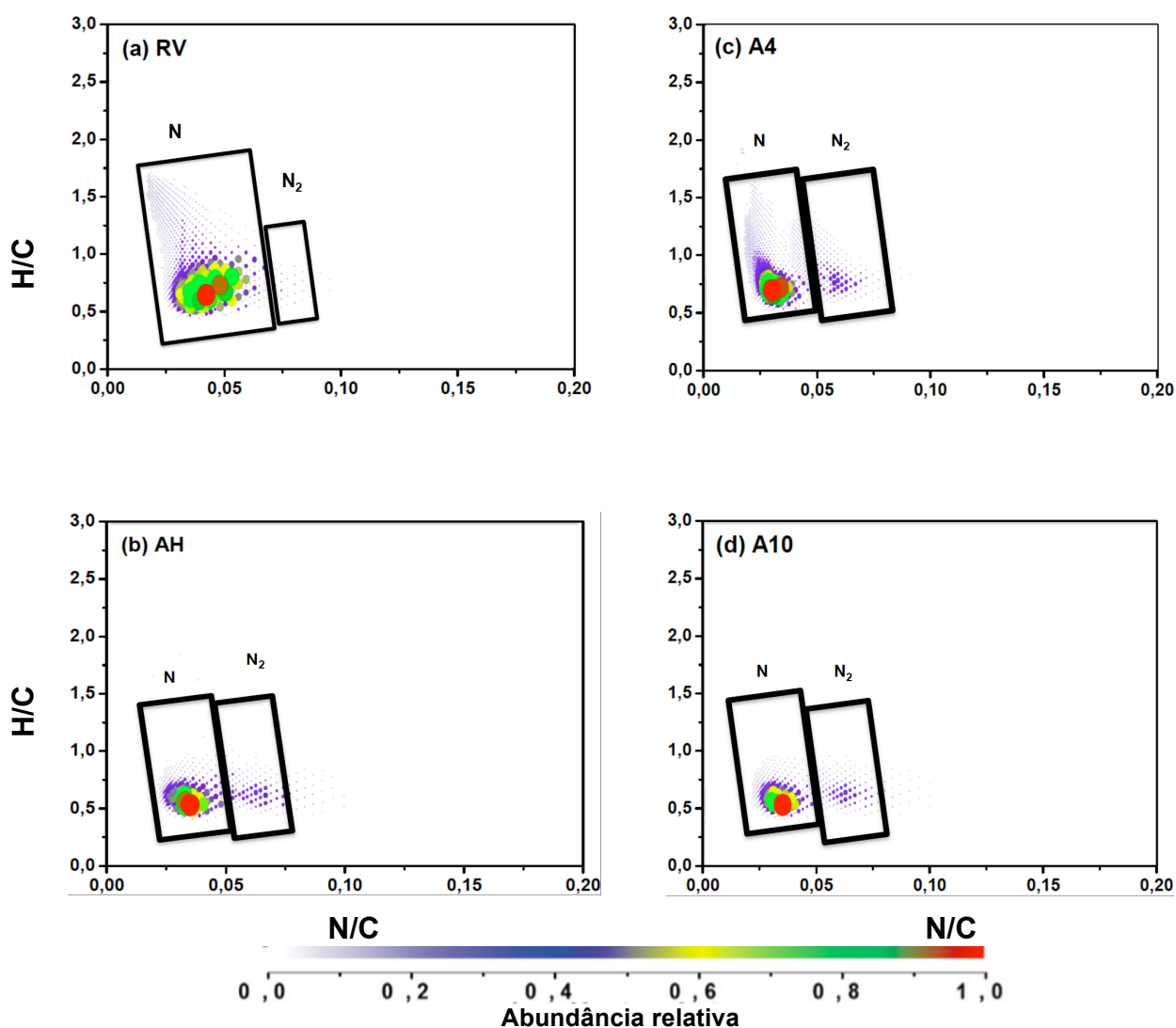


FIGURA 26 - DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA O PERFIL DAS CLASSES N_x .

A FIGURA 27 compara o perfil da classe NO_x para as amostras das frações de asfaltenos. Como era de se esperar, não foi apresentado valores de compostos NO_x para a amostra de RV, em concordância com resultados obtidos com o gráfico de distribuição de classe da (FIGURA 20). Comparando os resultados para as frações de asfaltenos, pode-se observar uma que uma maior amplitude dessa classe foi detectada para as amostras da subfração A4, que apresentaram abundância relativa de compostos com razão H/C variando de $0,5 \sim 1,5$; sendo que os compostos com maior abundância são os que apresentam razão $\text{H/C} \sim 0,7$. Já as frações AH e subfração A10 apresentam novamente perfis bastante semelhantes e são caracterizadas pela elevada abundância relativa dos compostos com razão $\text{H/C} \sim 0,5$, o que confirma novamente o caráter mais aromático destas frações.

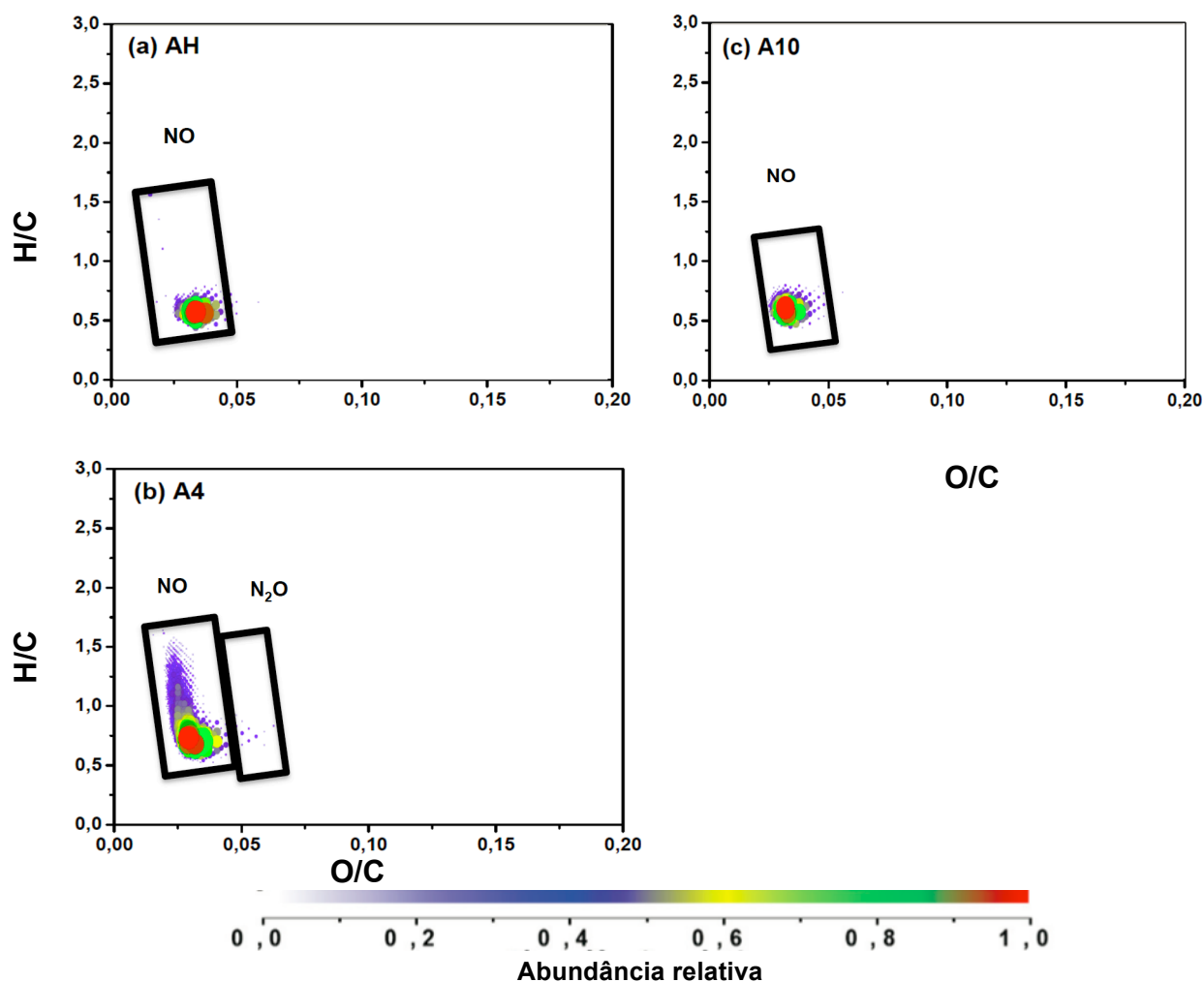


FIGURA 27 - DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA O PERFIL DAS CLASSES NO_x .

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a confirmar as informações a respeito das espécies polares no RV e suas respectivas frações de asfaltenos, espectros de FTIR foram adquiridos.

As FIGURAS 28, 29, 30 e 31 apresentam os espectros de infravermelho das amostras de RV, fração AH, subfração A4 e subfração A10 respectivamente. Os quatro espectros apresentam valores de comprimento de onda semelhantes entre si e em concordância com a literatura (YANG *et al.* 2003; YANG *et al.* 2015).

As principais bandas encontradas em todas as amostras são:

- frequência de estiramento da ligação C-H de grupos alquil entre 2800 – 3000 cm^{-1} ;
- estiramento referente à ligações de alcinos $\text{C}\equiv\text{C}$ e nitrilas $\text{C}\equiv\text{N}$ em aproximadamente 2100 cm^{-1} e 2330 cm^{-1} ;
- estiramento referente à ligação C=C múltiplas de aromáticos em aproximadamente 1600 cm^{-1} ;
- estiramento referente à ligações -CH₃ em aproximadamente 1370 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} ;
- ligações carbono-hidrogênio do anel são responsáveis por uma banda intensa de absorção angular na região 915-730 cm^{-1} , sendo deformação fora do plano do anel da ligação C-H em 870 – 800 cm^{-1} e vibrações dos hidrogênios adjacentes ao anel em aproximadamente 750 cm^{-1} ;
- O pico no comprimento de onda próximo a 1032 cm^{-1} apontam a presença de grupamento sulfóxido ($\text{C}_2\text{S}=\text{O}$).

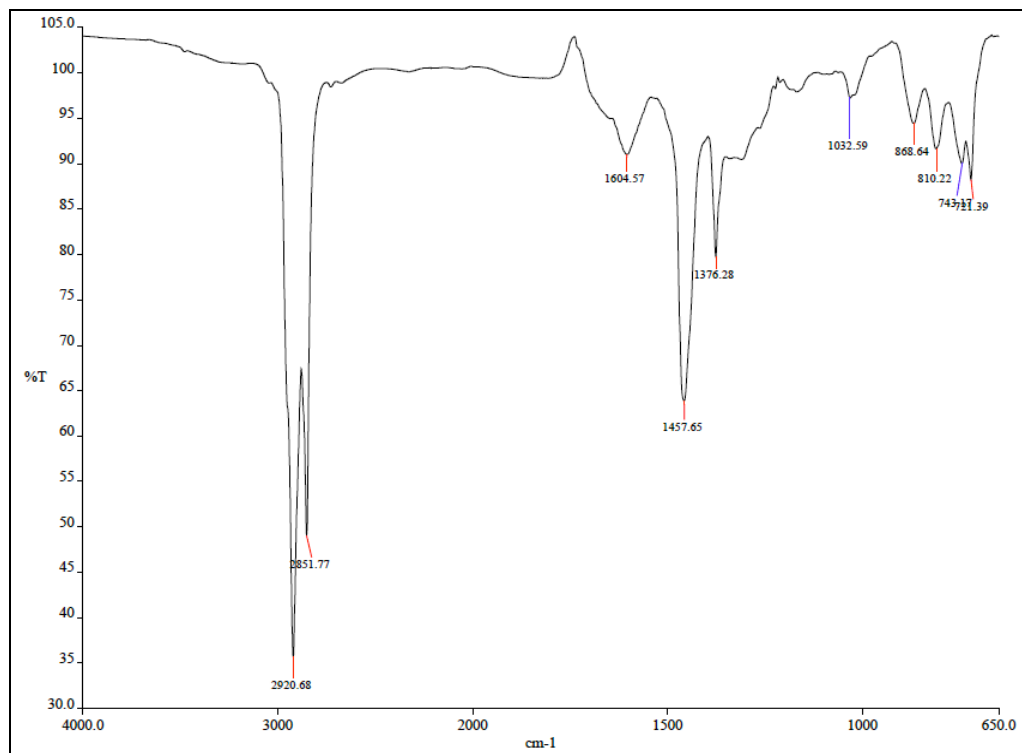


FIGURA 28 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE RV.

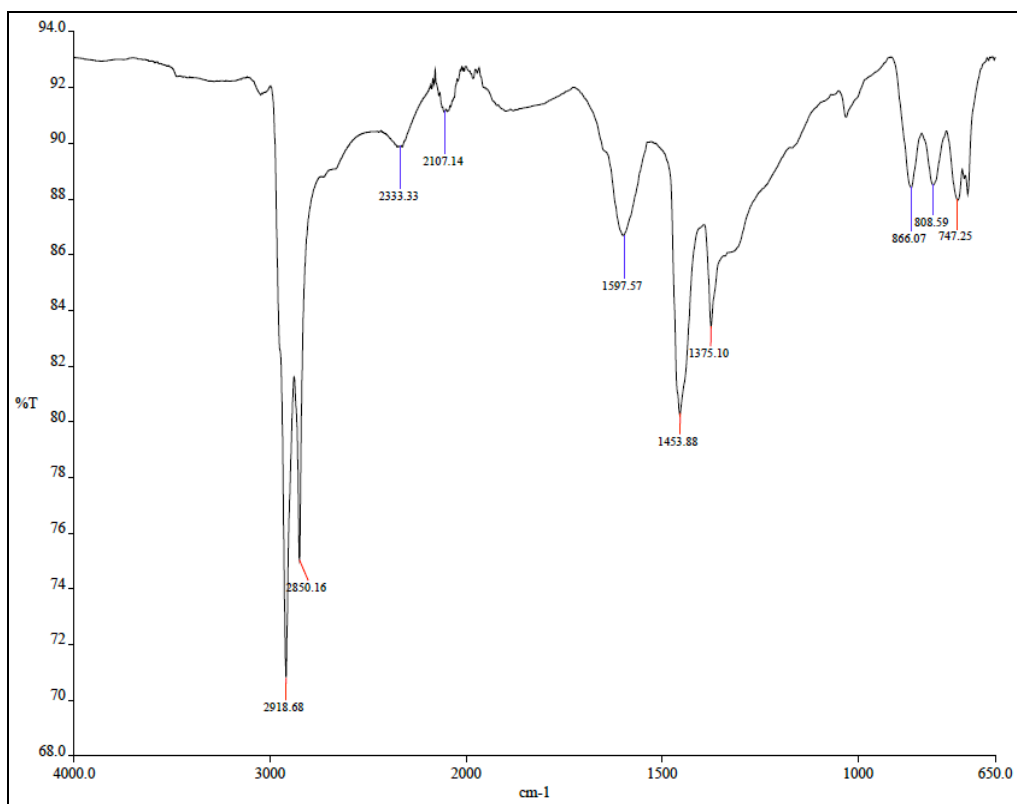


FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DA FRAÇÃO AH.

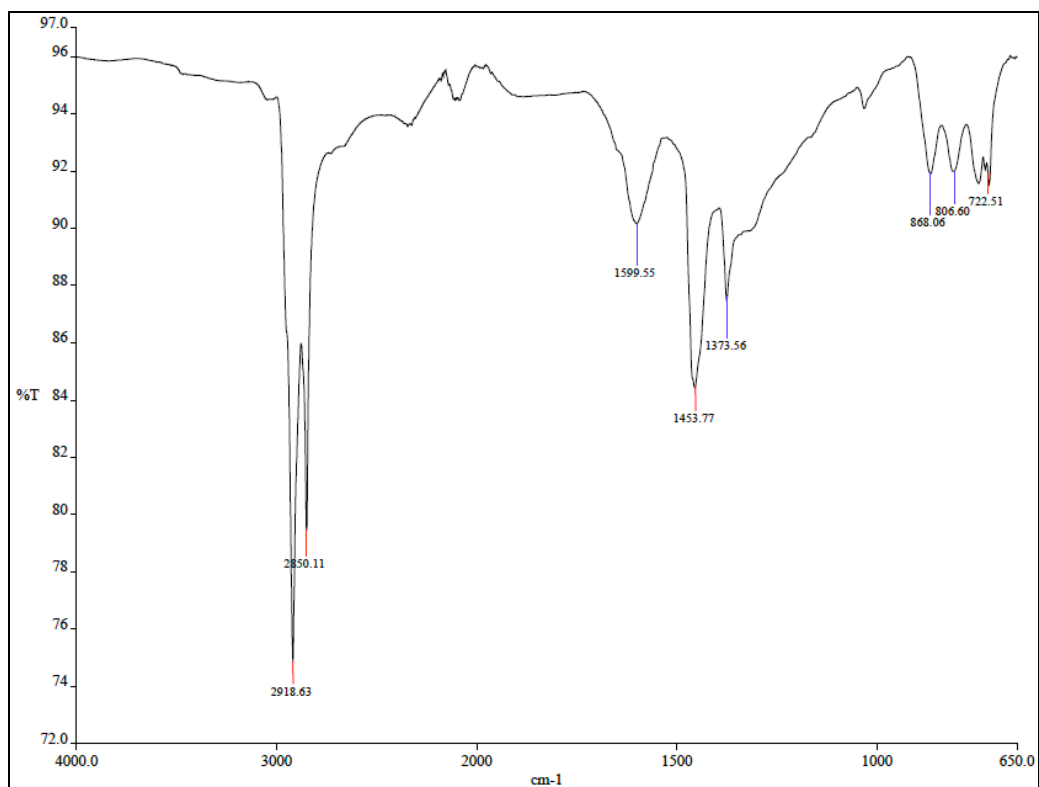


FIGURA 30 - ESPECTRO DE FTIR DA SUBFRAÇÃO A4.

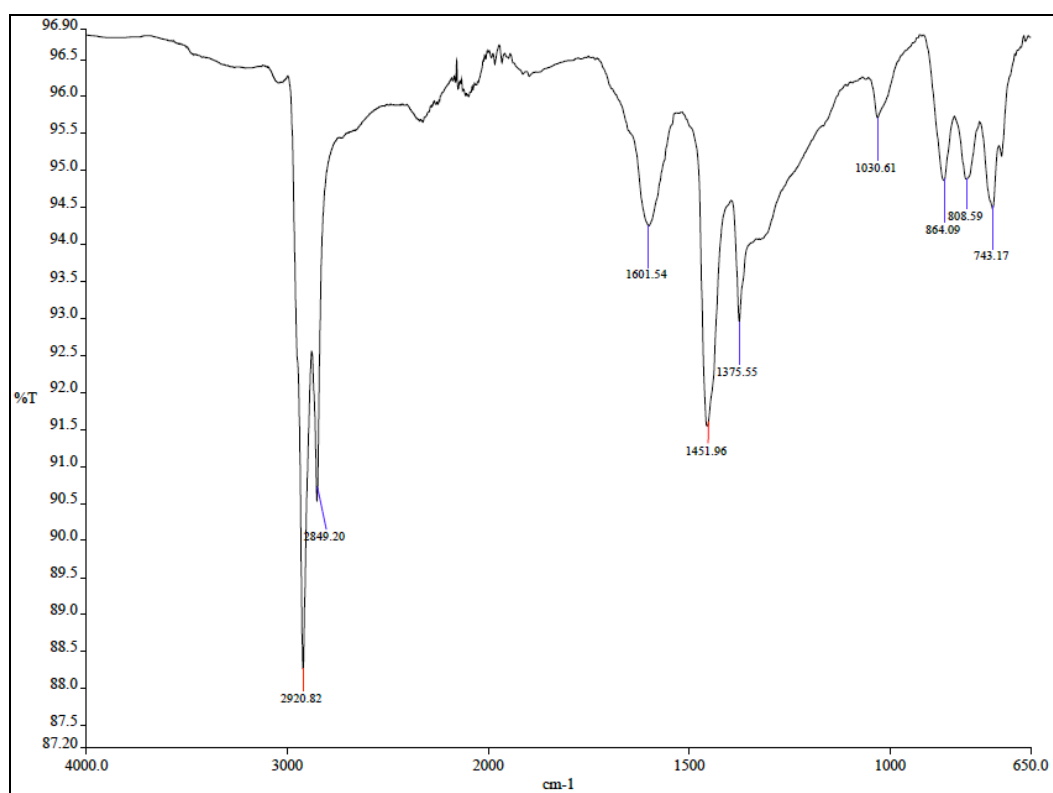


FIGURA 31 - ESPECTRO DE FTIR DA SUBFRAÇÃO A10.

Os espectros das frações de asfaltenos mostram picos em valores de comprimento de onda semelhantes, indicando a presença dos mesmos grupos, mas com intensidades diferentes.

5.2.4 *Onset* de precipitação das frações asfálticas

O *onset* de precipitação das três diferentes frações asfálticas foi realizado com a técnica de UV-Vis. Nessa técnica, são preparadas várias soluções com mesmo volume e com concentrações fixas de asfaleno e variando a proporção de n-heptano/tolueno. Cada uma dessas soluções foi deixada em agitação em ultrashaker por 24 horas e em seguida centrifugada a 3000 rpm por 30 minutos. A medida de absorbância foi realizada no sobrenadante obtido dessa centrifugação após diluição em tolueno e utilizando comprimento de onda de 336 nm.

A FIGURA 32 apresenta o resultado do *onset* de precipitação para a fração e as diferentes subfrações de asfaltenos. Observa-se que os valores de absorbância se mantêm constante até a razão de n-heptano/tolueno de 40:60 para a subfração A4, e 50:50 para as frações AH e subfração A10. Após essas proporções, há uma diminuição dos valores de absorbância, indicando uma redução da concentração de asfaltenos na solução. O ponto no qual a absorbância começa a diminuir indica o *onset* de precipitação dos asfaltenos. Para as fração AH e para a subfração A10, o *onset* de precipitação se deu na relação n-heptano/tolueno de 60:40. Já para a subfração A4, o *onset* aconteceu na relação n-heptano/tolueno de 50:50. Este fato indica que a subfração A4 é a menos solúvel dentre todas as frações.

Resultado semelhante foi apresentado por SPIEKERS *et. al.* (2003) que ao estudar a solubilidade das frações de asfaltenos precipitadas com mistura de n-heptano-tolueno de quatro diferentes petróleos, obtiveram resultados em que frações que apresentaram menor solubilidade, foram as frações mais polares.

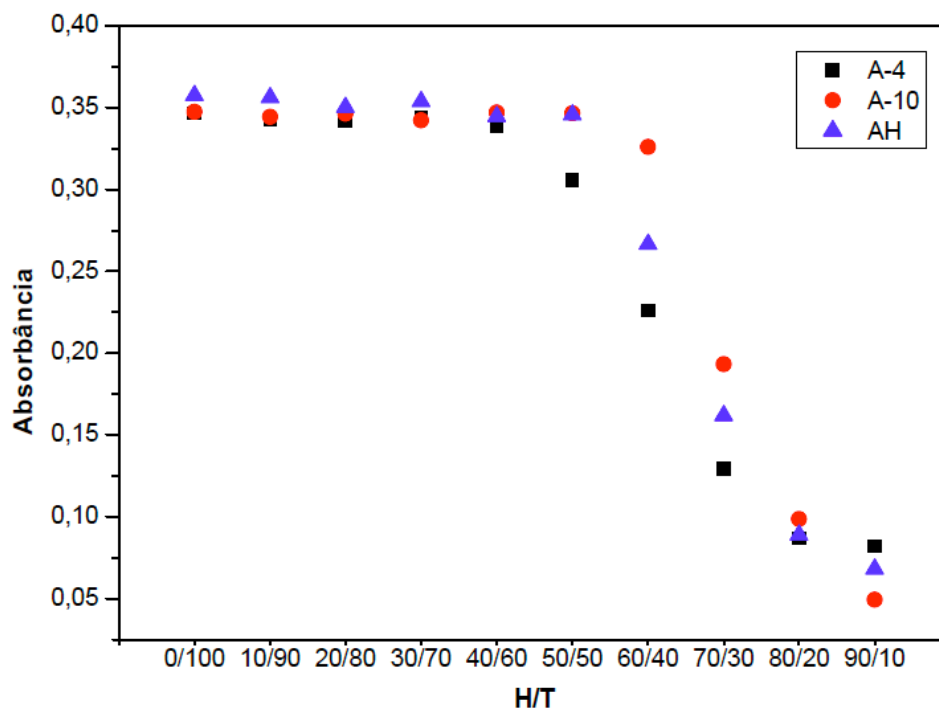


FIGURA 32 - ONSET DE PRECIPITAÇÃO DAS FRAÇÕES ASFALTÊNICAS MEDIDO ESPECTRÔMETRO UV-vis $\lambda = 336$ nm.

Os dados obtidos com o onset foram utilizados para a escolha da proporção n-heptano/tolueno utilizado na síntese das emulsões. MCLEAN e KILPATRICK (1997) apresentaram a importância da aromaticidade do meio na estabilidade das emulsões. Segundo os pesquisadores, existe um ponto de aromaticidade ideal, que se refere ao *onset*, no qual o ótimo na estabilidade é observado.

5.3 Análises da estabilidade das emulsões água-óleo (A/O)

5.3.1 Tipo da emulsão

Dispersões das frações AH, A4 e A10 em heptol foram utilizadas como fase óleo na síntese de emulsões com água salina. Logo após a síntese, as emulsões foram classificadas quanto ao tipo de emulsão. Pequenas amostras das emulsões foram colocadas em água pura e em óleo puro. Todas as amostras se solubilizaram em óleo, e portanto classificadas como água – óleo.

5.3.2 Teste de separação gravitacional

A separação gravitacional das emulsões modelo sintetizadas com a fração AH e subfrações A4 e A10, foram observadas durante 24 horas. As FIGURAS 33, 34 e 35 apresentam imagens da evolução da separação de fases das emulsões estabilizadas pelas diferentes frações de asfaltenos. Nas primeiras três horas de análise, observou-se uma separação de fase óleo (FIGURA 33) em todas as emulsões, no entanto o volume de óleo separado da emulsão sintetizada com a subfração A10 foi menor, mostrando que essa subfração atuou de forma mais eficiente na estabilização das emulsões. No período entre 3 horas até 24 horas sobre ação da gravidade, (FIGURA 34), as emulsões permaneceram estáveis, não houve aparecimento de água livre e praticamente não houve mais separação da fase óleo. Com o intuito de acelerar o processo de desestabilização, as emulsões foram submetidas a centrifugação de 5000rpm / 15minutos. Igualmente, as emulsões com AH, A4 e A10 não apresentaram água livre, no entanto o volume de fase óleo separado das emulsões praticamente duplicou (FIGURA 35). Não foi observada a presença de água livre durante todo o período de análise

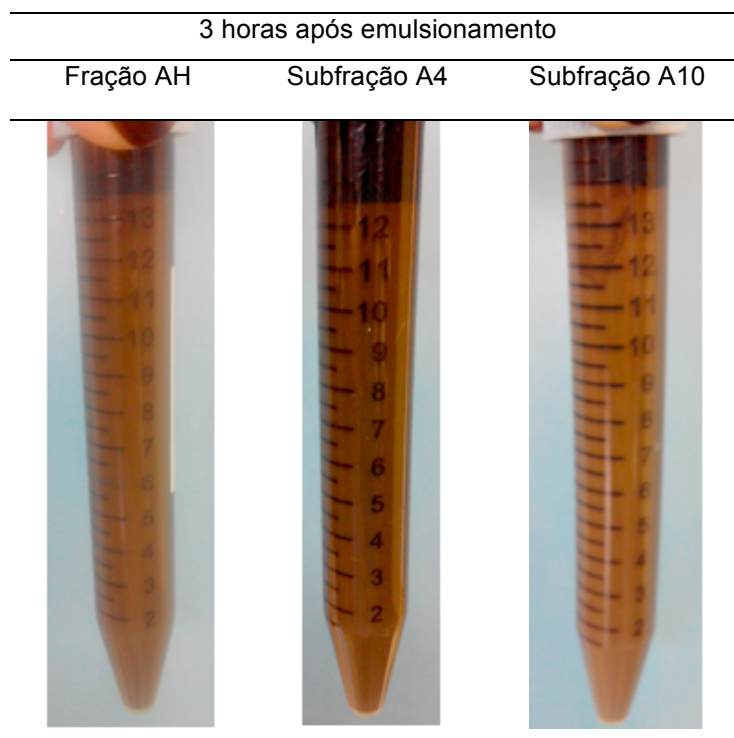


FIGURA 33 - IMAGENS DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DAS EMULSÕES ESTABILIZADAS PELA FRAÇÃO AH, SUBFRAÇÃO A4 E SUBFRAÇÃO A10 NAS PRIMEIRAS 3h DE ANÁLISE.

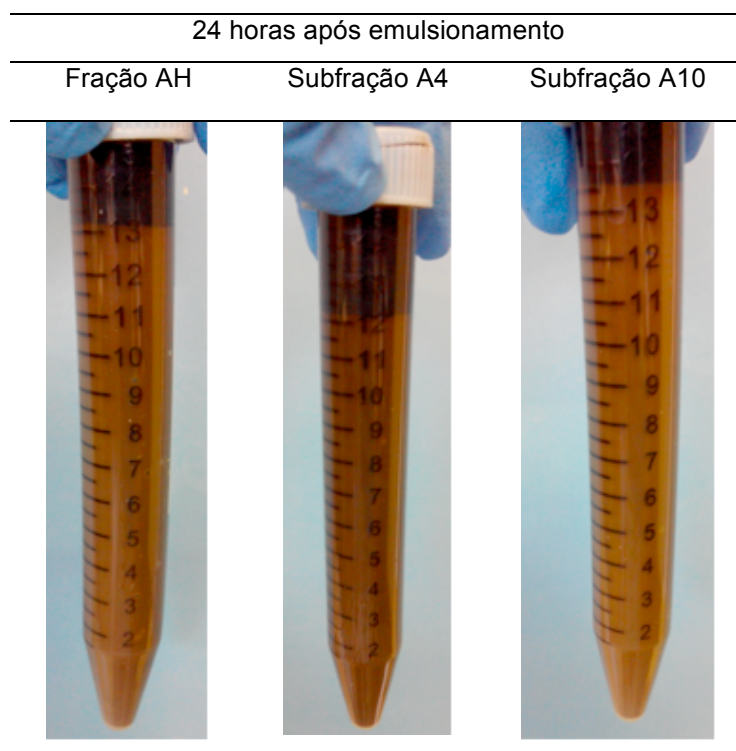


FIGURA 34 - IMAGENS DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DAS EMULSÕES ESTABILIZADAS PELA FRAÇÃO AH, SUBFRAÇÃO A4 E SUBFRAÇÃO A10 APÓS 24h DE ANÁLISE.

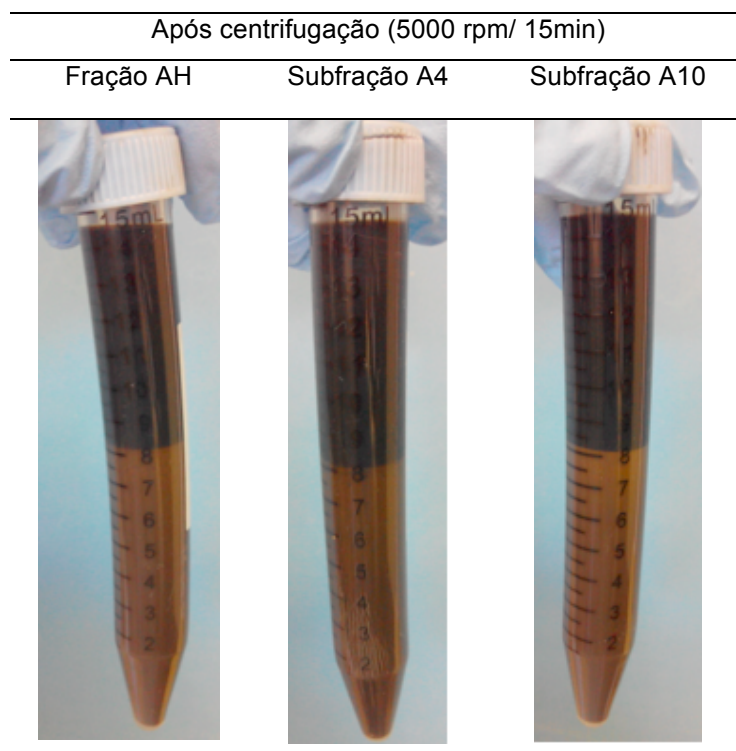


FIGURA 35 - IMAGENS DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DAS EMULSÕES APÓS APLICAÇÃO DE FORÇA CENTRÍFUGA.

De forma resumida, a evolução dos volumes de óleo separados das emulsões sintetizadas com a fração AH e subfrações A4 e A10, pode ser observada na TABELA 7:

TABELA 7 – VOLUMES DE ÓLEO SEPARADOS DAS EMULSÕES SINTETIZADAS COM FRAÇÃO AH, SUBFRAÇÃO A4 E SUBFRAÇÃO A10 DURANTE A SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL E APLICAÇÃO DE FORÇA CENTRÍFUGA

	Volume de óleo separado (mL)		
	3 horas após emulsão	24 horas após emulsão	Após centrifugação
Fração AH	1,5	1,9	7
Subfração A4	2,5	2,9	7
Subfração A10	1	1,5	7

A desestabilização das emulsões água-óleo compreende três etapas: (1) floculação das gotas de água, (2) sedimentação e (3) coalescência (KELESOGLU *et al.*, 2015), (FIGURA 14). Assim, para as emulsões sintetizadas com fração AH, subfração A4 e subfração A10 o mecanismo de desestabilização foi a sedimentação. Neste caso, mesmo sendo possível a visualização de duas fases após aplicação de força centrífuga, não houve a coalescência das gotas suficiente para a separação da água. As gotas sedimentaram separando uma fase oleosa na parte superior e dando origem a um empacotamento denso de emulsão (DPL) na parte inferior. A DPL formada permaneceu estável por mais de 2 semanas.

Durante as 24 horas de análise de separação gravitacional, não foram encontradas diferenças significativas de estabilidade entre as emulsões sintetizadas com as diferentes frações de asfaltenos.

As fases separadas durante análise gravitacional, óleo e DLP, foram analisadas quanto a concentração asfaltenos e teor de água, respectivamente (FIGURA 36).

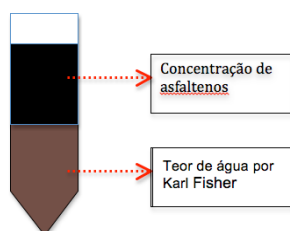


FIGURA 36 - ANÁLISES APÓS CENTRIFUGAÇÃO.

5.3.3 Análise da distribuição do tamanho de gotas

A determinação do tamanho de gotas de água na emulsão foi realizada após 24 horas do emulscionamento por microscopia invertida. As micrografias obtidas para as emulsões modelo com as diferentes frações podem ser observadas nas FIGURAS 37, 38 e 39.

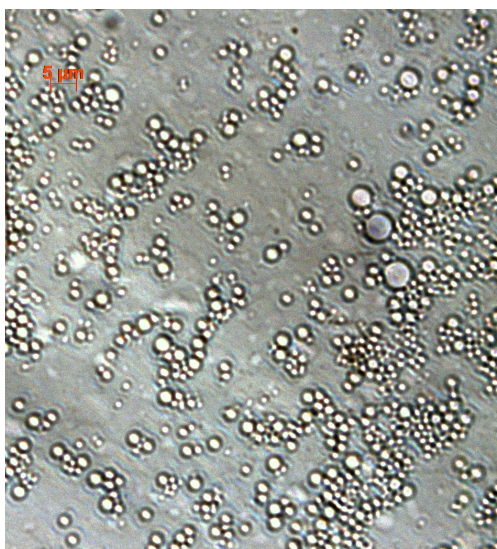


FIGURA 37 - MICROGRAFIA DA EMULSÃO A/O SINTETIZADA COM A FRAÇÃO AH.

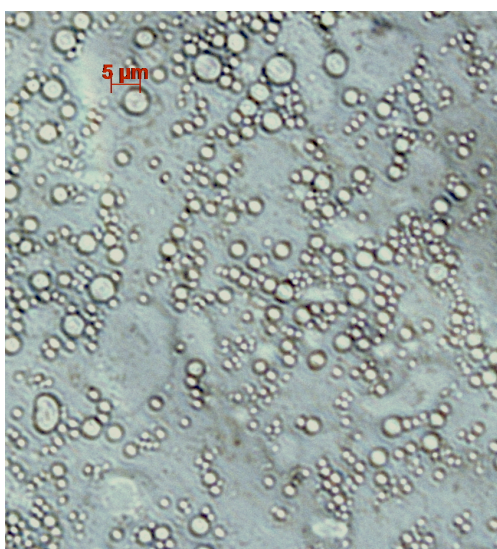


FIGURA 38 - MICROGRAFIA DA EMULÃO A/O SINTETIZADA COM A SUBFRAÇÃO A4.

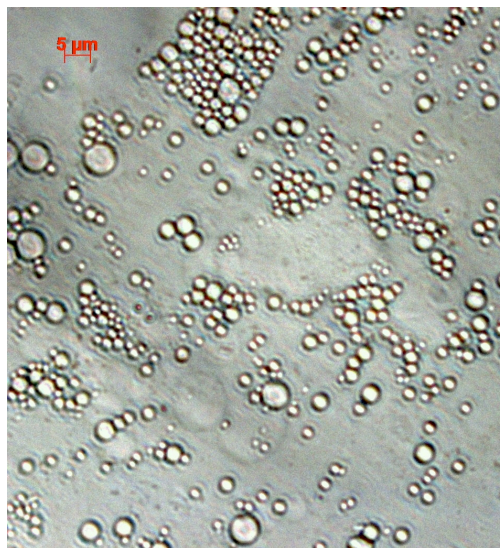


FIGURA 39 - MICROGRAFIA DA EMULSÃO A/O SINTETIZADA COM A SUBFRAÇÃO A10.

Através das micrografias, foram gerados histogramas com a distribuição do tamanho de gotas para as emulsões sintetizadas com fração AH, subfração A4 e subfração A10, que são apresentados nas FIGURAS 40, 41 e 42 respectivamente. Os histogramas apresentam os resultados encontrados nas micrografias através de barras cujos valores verticais representam o número absoluto de gotas encontradas em faixas discretas de tamanho ao longo do eixo x.

Os resultados mostram que os diâmetro médios, assim como o perfil da distribuição de tamanhos de gotas são muito semelhantes para as emulsões sintetizadas com as três diferentes frações. As gotas tiveram diâmetros mais intensos no intervalo de 2 – 5 μm , sendo as gotas nas emulsões com as frações AH e A10 com valores bem distribuídos entre essa faixa e as gotas da emulsão com a subfração A4 com diâmetros mais concentrados na faixa entre 3 – 4 μm .

KOKAL (2005), descreveu em seu trabalho faixas típicas de tamanho de gotas que mostram o comportamento de emulsões estabilizadas por asfaltenos. Comparando os resultados obtidos com as faixas citadas por KOKAL, as emulsões sintetizadas com a fração AH, e subfrações A4 e A10, podem ser consideradas “*Tight emulsions*”, e representam aquelas que levam horas ou dias para separar fases; fato este que foi comprovado pela análise de separação gravitacional, onde as emulsões permaneceram estáveis por mais de duas semanas.

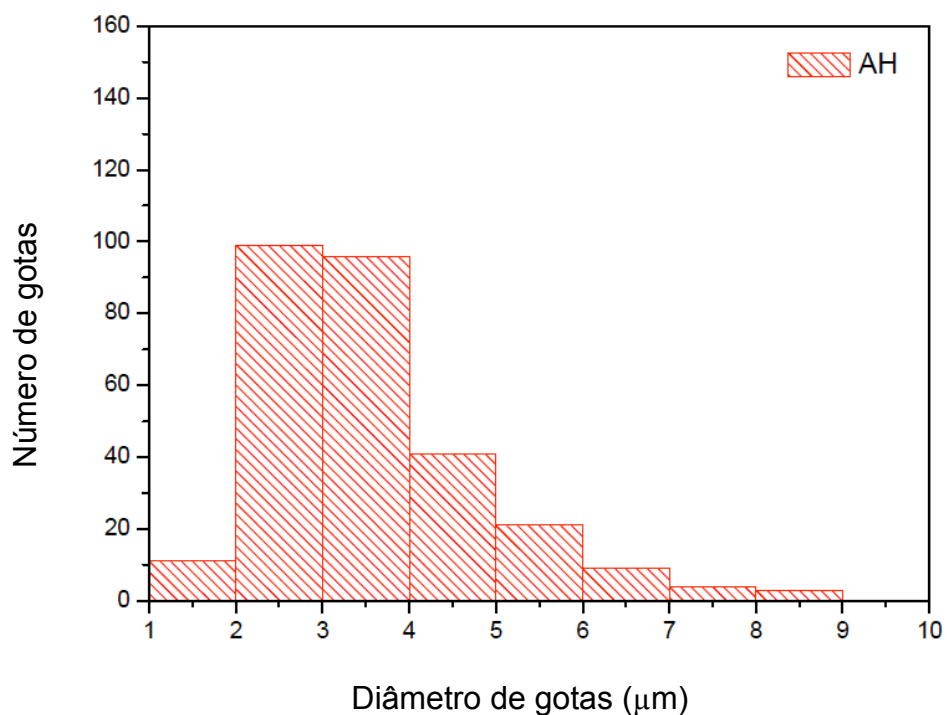


FIGURA 40 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES SINTETIZADAS COM A FRAÇÃO AH.

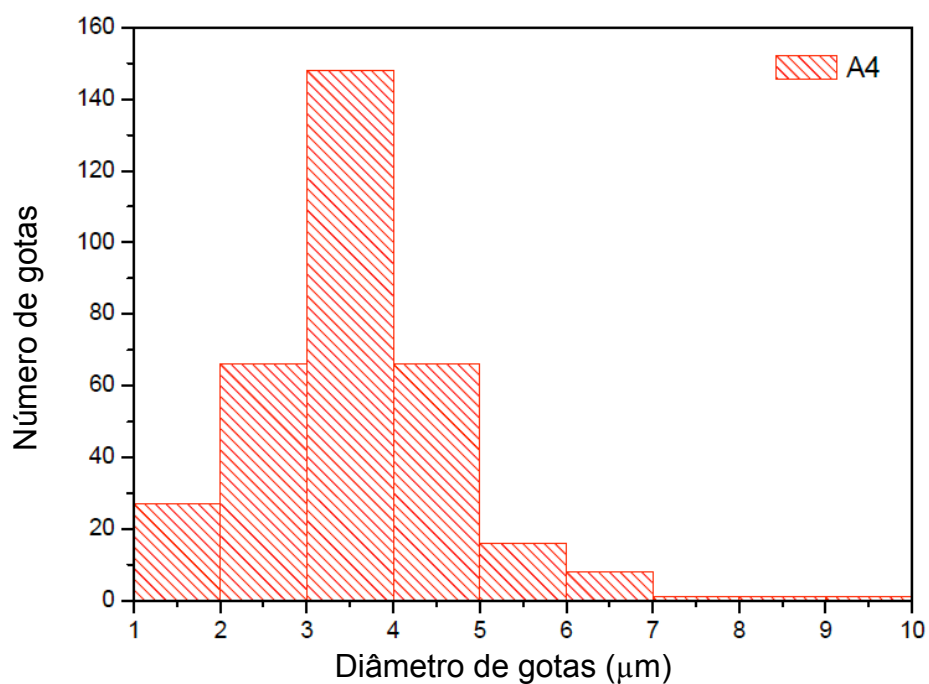


FIGURA 41 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES SINTETIZADAS COM A SUBFRAÇÃO A4.

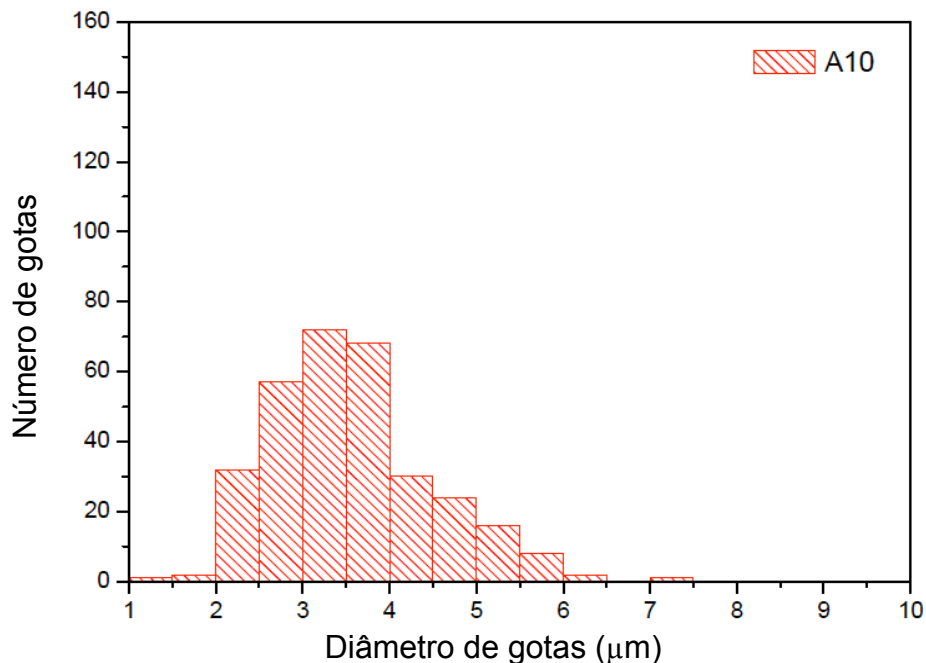


FIGURA 42 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES SINTETIZADAS COM A SUBFRAÇÃO A10.

Resumidamente, a TABELA 8 mostra os resultados do tamanho médio de gotas, do desvio padrão e da faixa detectada.

TABELA 8 – DIÂMETRO MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS GOTAS COM AS DIFERENTES FRAÇÕES

	FRAÇÃO AH	SUBFRAÇÃO A4	SUBFRAÇÃO A10
Diâmetro médio (μm)	3,27	3,52	3,49
Desvio padrão	1,26	1,13	0,93
Faixa detectada (μm)	1 - 9	1 - 10	1 - 7,5

5.3.4 Concentração de Asfaltenos na fase óleo e Porcentagem água na DPL

Após as análises do teste de garrafa e microscopia, as emulsões foram submetidas a força centrífuga (5000 rpm/15 min). Duas fases foram formadas, óleo livre no topo e emulsão na parte inferior. Na fase óleo foram avaliadas as concentrações de asfaltenos por UV-Vis e na fase emulsionada analisou-se o teor de água por Karl Fisher.

As FIGURAS 43, 44 e 45 apresentam as curvas de calibração para soluções da fração AH, subfração A4 e subfração A10 em tolueno respectivamente, construídas para um intervalo de concentração de $0,01\text{g.L}^{-1}$ à $0,06\text{g.L}^{-1}$, e em um comprimento de onda de 336nm. É possível observar uma dependência perfeitamente linear da absorbância com a concentração. A partir da regressão linear das retas, foi possível determinar a concentração final das frações de asfaltenos que ficaram adsorvidas na DLP.

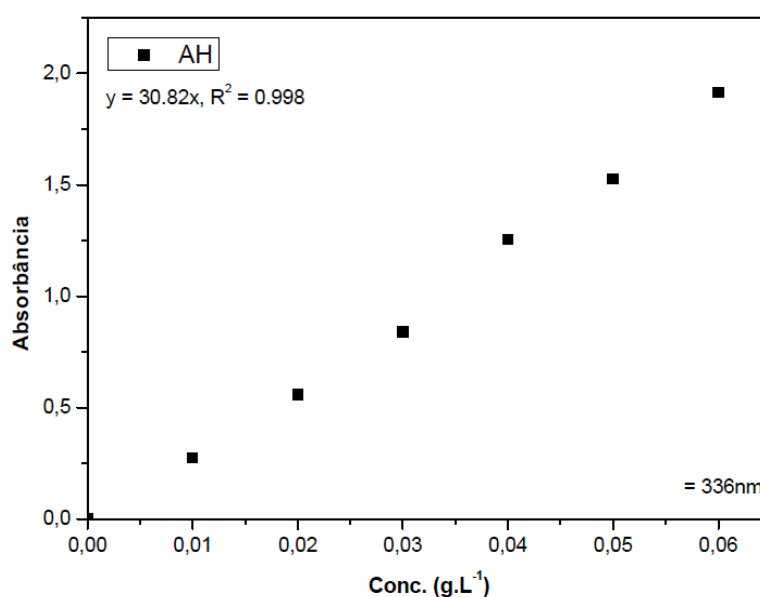


FIGURA 43 - ESPECTRO DE UV-Vis LIDO EM 336 nm PARA SOLUÇÕES DA FRAÇÃO AH EM TOLUENO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

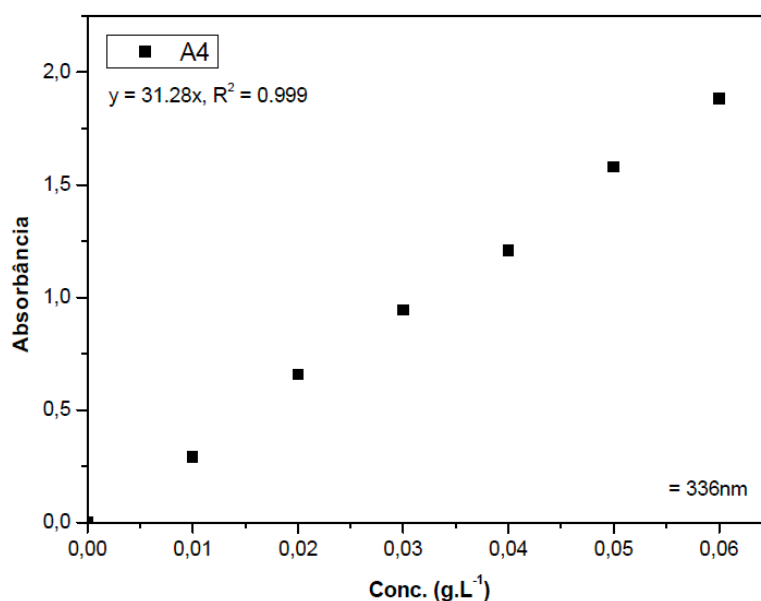


FIGURA 44 - ESPECTRO DE UV-Vis LIDO EM 336 nm PARA SOLUÇÕES DA SUBFRAÇÃO A4 EM TOLUENO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

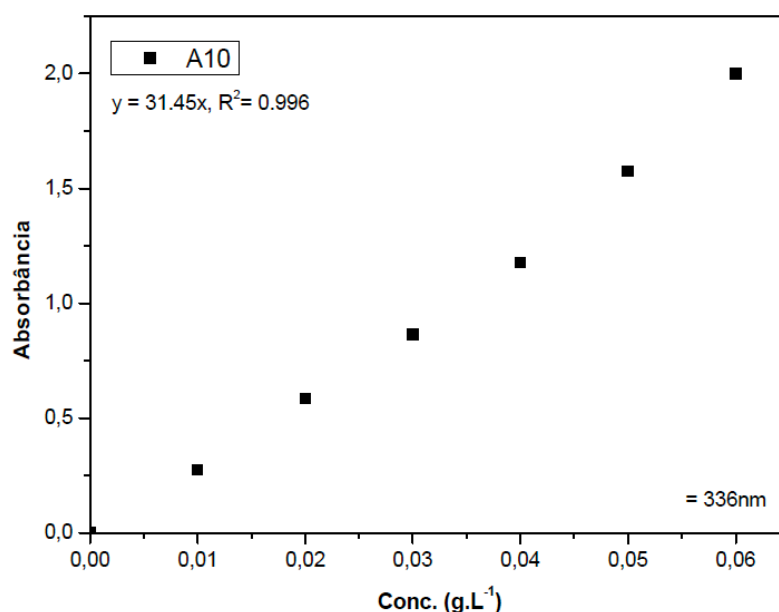


FIGURA 45 - ESPECTRO DE UV-Vis LIDO EM 336 nm PARA SOLUÇÕES DA SUBFRAÇÃO A10 EM TOLUENO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

A TABELA 9 compara a concentração inicial e final dos asfaltenos na fase óleo e a porcentagem de água na DLP.

TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ASFALTENOS NA FASE ÓLEO, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ASFALTENOS NA FASE ÓLEO APÓS SEPARAÇÃO DA DLP E PORCENTAGEM FINAL DE ÁGUA NA DLP

	Concentração inicial de asfaltenos na fase óleo (g.L ⁻¹)	Concentração final de asfaltenos na fase óleo após separação da DLP (g.L ⁻¹)	% água na DLP
Fração AH	5,0	2,6 ± 0,1	87% - 90%
Subfração A4	5,0	2,3 ± 0,2	85% - 87%
Subfração A10	5,0	2,9 ± 0,1	87% - 89%

Os resultados não apresentam grandes diferenças na estabilidade gerada pelas diferentes frações. Aproximadamente 40 - 50% das frações de asfaltenos foram adsorvidas na DLP, e suficientes para manter as emulsões estáveis com mais de 85% de água.

6 CONCLUSÕES

Asfaltenos foram extraídos de uma amostra de resíduo de vácuo, por dois métodos diferentes. A primeira fração foi precipitada com a metodologia bastante difundida na literatura, na qual excesso de n-heptano, razão de 40:1, é adicionado para extração. A fração obtida dessa primeira precipitação, denominada AH, refere-se a fração “total” de asfaleno presente no resíduo de vácuo, e representaram 11,2% (massa). Numa segunda etapa do trabalho, duas precipitações sucessivas foram realizadas baseada nas razões de n-heptano/RV de 4:1 e 10:1, obtendo-se duas diferentes sufrações de asfaltenos, A4 e A10, cujo os rendimentos foram de 6,8% e 3,2%, respectivamente. A precipitação em etapas se mostrou bastante efetiva, pois com uma adição de volume cerca de 40% menor de solvente, recuperou-se 89% de todo o asfaleno presente no resíduo de vácuo.

Parâmetros importantes das três frações como: polaridade, aromaticidade, composição, massa molar e solubilidade, foram obtidos através das técnicas analíticas de FTIR, RMN, APPI(+)-FT-ICR MS e Análise de ultravioleta. As principais conclusões foram:

- as análise de APPI(+)-FT-ICR MS, mostraram similaridades entres a fração AH e subfração A10 e com diferenças quando comparadas a subfração A4. A subfração A4 apresentou uma maior massa molar e uma maior porcentagem de compostos nitrogenados, sendo a mais polar entre elas. Uma correlação inversa foi observada com relação a aromaticidade, ou seja, a fração AH e subfração A10 mostraram-se levemente mais aromáticas que a subfração A4.
- com os espectros gerados por FTIR, foi possível comprovar a presença dos mesmos grupos nas três diferentes frações e em concordância com os grupos apresentados na literatura.
- a análise do ultravioleta, mostrou ser a subfração A4 a menos solúvel dentre as frações.

As análises nas emulsões sintetizadas com as diferentes frações, mostraram que os asfaltenos exercem um importante papel na estabilidade de emulsões A/O. Com os resultados obtidos na espectroscopia UV-vis, observou-se que somente parte dos asfaltenos, cerca de 40 - 50%, foram adsorvidos na interface das gotas,

sendo suficiente para manter uma emulsão com teores de água acima de 85%, estável.

Parâmetros quantificados nas emulsões modelo com as diferentes frações, tais como o teor de água, tamanho médio de gotas e separação gravitacional e centrífuga, mostraram que o efeito das fração AH, subfração A4 e subfração A10 na estabilidade das emulsões foram de uma maneira geral similares, todas as frações estabilizaram as emulsões por mais de duas semanas e sem a presença de água livre durante todo esse período. No entanto, a subfração A10 foi a subfração que manteve uma maior porcentagem de água estável na DLP com uma menor concentração, além de apresentar uma melhor distribuição no tamanho de gotas e uma menor separação de fase óleo durante as 24 horas sobre ação da gravidade. Os resultados obtidos sugerem que subfrações das moléculas de asfaltenos são tão eficazes quanto a fração “inteira” na estabilidade de emulsões.

7 SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 – Realizar um estudo do filme interfacial com cada uma das subfrações de asfaltenos;
- 2 – Realizar um estudo da reologia da DLP formada;
- 3 – Aplicar técnicas de desestabilização nas emulsões sintetizadas, como força centrífuga, adição de desemulsificantes e temperatura;
- 4 - Avaliar a estabilidade das emulsões em diferentes proporções de heptol.
- 5 – Utilizar diferentes proporções de heptol no fracionamento dos asfaltenos, com o objetivo de obter-se uma quantidade maior de frações.

REFERÊNCIAS

ADAMS, J.J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review, **Energy Fuels**, 28, 2831–2856, 2014.

AKBARZADEH, K; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P.; MULLINS, O. C.; SOLBAKKEN, T. **Fluid Phase Equilibria**, 232, 159-170, 2005.

AKBARZADEH, K; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Oilfield Review*, 22-43, 2007.

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 22, 53-66, 1999.

AUFLEN, I.H., Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability. PhD. dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2002.

BECKER, J. R. Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes. **PennWell Books**, Tulsa, USA, 1997.

CHO, Y.; NA, J. G.; NHO, N. S.; KIM, SH.; KIM, S. Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization. *Energy and Fuels*, 26, 2558-2565, 2012.

CHO, Y.; AHMED, A.; ISLAM, A.; KIM, S. Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. **Mass Spectrometry Reviews**, 34, 248-263, 2015.

COUTINHO, R. C. C. Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo. 2005. 112 f. Tese (Mestrado em engenharia química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática de separação gravitacional de emulsões de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) -

Universidade Tiradentes (SE), 2007.

CZARNECKI, J.; TCHOUKOV, P.; DABROS, T.; XU, Z. Role of Asphaltene in Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 91, 1365-1371, 2013.

DALMASCHIO, G.P. **Caracterização de Compostos Polares no Petróleo por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão – ESI(±)-FT-ICR MS**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

DALMASCHIO, G. P.; MALACARNE, M. M.; ALMEIDA, V. M.D.L.; PEREIRA, T. M. C.; GOMES, A. O.; CASTRO, E. V. R.; GRECO, S. J.; VAZ, B. G. Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Fuel**, 115, 190-202, 2014.

DALTIN, D. Tensoativos, Química, propriedades e aplicações. **Editora Edgard Blucher Ltda**, São Paulo, 2011.

DICHARRY, C.; ARLA, D.; SINQUIN, A.; GRACIAA, A.; BOURIAT, P. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, 296, 785-791, 2005.

DUDÁSOVA, D.; SIMON, S.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection. **Colloids and Surfaces**, 317, 1-9, 2008.

E, H.; WATKINSON, P. A study of asphaltene solubility and precipitation. **Fuel**, 83, 1881-1887, 2004.

EKHOLM, P.; BLOMBERG, E. CLAESSON, P., AUFLEM, I. H.; SJÖBLOM, J.; KORNFELDT, A. A Quartz Crystal Microbalance Study of Adsorption of Asphaltenes and Resinas onto Hydrophilic Surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, 247, 342-350, 2002.

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. **Colloids and Surfaces**, 366, 120-128, 2010.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. **Colloids and Surfaces**, 333, 67-81, 2009.

FOSSEN, M.; SJÖBLOM, J.; KALLEVIK, H.; JACOBSSON, J. A New Procedure for Direct Precipitation and Fractionation of Asphaltenes from Crude Oil. **Journal of Petroleum Science and Technology**, 28, 193-197, 2007.

FOSSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K. D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. **Energy & Fuels**, 21, 1030 – 1037, 2007.

HOSEN, S. O.; FERREIRA, S. R.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F. Separation and Characterization of Asphaltenic Subfractions. *Quimica Nova*, 35, 1991-1994, 2012.

KANG, W.; GUO, L.; FAN, H.; MENG, L.; LI, Y. Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 81, 177-181, 2012.

KELESOGLU, S.; PONCE, A. B.; SØRLAND, G. H.; SIMON, S.; PASO, K.; SJÖBLOM, S. Rheological properties of highly concentrated dense packed layer emulsions (w/o) stabilized by asphaltene. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 126, 1-10, 2015.

KELESOGLU, S.; PETTERSEN, B. H.; SJÖBLOM, S. Flow properties of water-in-North Sea heavy crude oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 100, 14-23, 2012.

KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, M. Asphaltene emulsions. In: SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. New York, Marcel Dekker, 736 f. 701-707. 2001.

KLEIN, G. C.; KIM, S.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. II. Detailed Compositional Comparison of Asphaltenes Deposit to Its Crude Oil Countepart for Two Geographically Different Crude Oils by ESI FT-ICR MS. **Energy & Fuels**, 20, 1973 – 1979, 2006.

KLEIN, G. C.; KIM, S.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. I. Compositional Differences between Pressure-Drop and Solvent-Drop Asphaltene Determined by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, 20, 1965 – 1972, 2006.

KOKAL, S. Crude-oil emulsions-a state-of-the-art review. SPE Production & Facilities, v.20, n.1, p. 5-13, feb. 2005.

KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J., SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K. Heavy Crude Oils / Particle Stabilized Emulsions, **Advances in Colloid and Interface Science**, 169, 106-127, 2011.

DANOV, K. D.; KRALCHEVSKY, P. A.; IVANOV, I. B. Dynamic Processes in Surfactant-stabilized Emulsions. In: SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. New York, Marcel Dekker, 621-659. 2001.

LOUREIRO, T. S.; PALERMO, L. C. M.; SPINELLI, L. Influence of precipitation conditions (n-heptane or carbon dioxide gas) on the performance of asphaltene stabilizers. **Journals of Petroleum Science and Engineering**, 127, 109-114, 2015.

MARTIN, F. **Aggregation, Interfacial Properties and Structural Characteristics of Asphaltene Solubility Fractions**. Thesis of Doctor - Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Norwegian ,Trondheim, 2007.

MCLEAN, J. D. and KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 189, 242-253, 1997.

MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-oil Emulsions. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 23-34, 1997.

MULLINS, O C.; SHEU, E Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A.G. Asphaltenes, Heavy Oil and Petroleomics, **Springer Science**, New York, 2007.

MULLINS, O. C; The Asphaltenes, Annual Review of Analytical Chemistry, 4, 393-418, 2011.

NENNINGSLAND, A. L; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Influence of Interfacial Rheological Properties on Stability of Asphaltene-Stabilized Emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, 35, 231-243, 2014.

NENNINGSLAND, A. L; GAO, B.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Comparative Study of Stabilization Agents for Water-in-Oil Emulsions. **Energy & Fuels**, 25, 5746-5745,

2011.

NIEVES, J. Effect of Demulsifiers on the Separation of Water-In-Oil Emulsions - Tese de Doutorado -Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss, 1987.

ORTIZ, D.P.; BAYDAK, E. N.; YARRANTON, H. W. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. **Journal of Colloid and Interface Science**, 351, 542-555, 2010.

PEREIRA, T. M. C. **Aplicações de Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS) em Petroleômica**. Dissertação Mestrado em Química. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; TOSE, L. V.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F.P.; ROSA, P. T. V.; THOMPSON, C. J.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel*, 131, 49-58, 2014.

PEREIRA, T. M. C.; VANINI, OLIVEIRA, E. C. S.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F.P.; NETO, A. C.; LACERDA Jr., V.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. An Evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry – APPI(±)FT-ICR MS. **Fuel**, 118, 348-357, 2014.

PESARINI, P. F. **Fotoquímica de Asfalteno**. Tese (Doutorado em Química orgânica) - Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PURCELL, J. M.; MERDRIGNAC, I.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; GAUTHIER, T.; GUIBARD, I. Stepwise Structural Characterization of Asphaltenes during Deep Hydroconversion Processes Determined by Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry. **Energy and Fuels**, 24, 2257-2265, 2010.

PURCELL, J. M.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Atmospheric Pressure Photoionization Proton Transfer for Complex Organic Mixtures Investigated by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **American Society for Mass Spectrometry**, 18, 1682 – 1689, 2007.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões**. Tese de Doutorado, Campinas, 2001.

RAMOS, A. C. S.; HARAGUCHI, L.; NOTRISPE, F. R.; LOH, W.; MOHAMED, R. S. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. **Jounal of Petroleum Science & Engineering**, 32, 201-216, 2001.

SALAGER, J. L. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición. In: Cuaderno FIRP S747-B, Mérida, Venezuela, 1999.

SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsion: basic principles. In: SCHRAMM, L. L. Emulsions: fundamentals and applications in petroleum industry. Washington: American Chemical Society, 428, p. 1-49. 1992.

SILVERSTEIN, R.M; WEBSTER, F.X, KIEMLE, D.J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. New York: John Willey e Sons Inc., 2005.

SIM, A.; CHO, Y.; KIM, D.; WITT, M.; BIRDWELL, J.E.; KIM, B.J.; KIM, S. Molecular-level characterization of crude oil compounds combining reversed-phase high-performance liquid chromatography with off-line high-resolution mass spectrometry. **Fuel**, 140, 717-723, 2015.

SIMON, S.; JESTIN, J.; PALERMO, T.; BARRÉ, L. Relation between Solution and Interfacial Properties of Asphaltene Aggregates. **Energy and Fuels**, 23, 306-313, 2009.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLÉN, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in- Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, 100-102, 399-473, 2003.

SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, H.; KALLEVIK, H. The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions, in Mullins, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G.; Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics. **Springer Publications**, 549, New York, 2007.

SJÖBLOM, J., SIMON, S.; XU, Z. Model molecules mimicking asphaltenes, **Advances in Colloid and Interface Science**, 218, 1-16, 2015.

SILVA, F. B. **Extração, Caracterização e Estabilização de Asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado**. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, 2013.

SPEIGHT, J.G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**, 4ed., New York, 2007.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal and Colloids and Interface Science**, 267, 178-193, 2003.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Effects of Petroleum Resins on Asphaltene Aggregation and Water-in-oil Emulsion Formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 220, 9-27, 2003.

TAVAKKOLI, M.; GRIMES, M. R.; LIU, X.; GARCIA, C. K.; CORREA, S. C.; COX, Q. J.; VARGAS, F.M. Indirect Method: A Novel Technique for Experimental Determination of Asphaltene Precipitation. **Energy&Fuels**, 29, 2890-2900, 2015.

THARANIVASAN, A. K.; SVRCEKS, W. Y.; YARRANTON, H. W. Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends. **Energy & Fuels**, 23, 3971-3980., 2009

THARANIVASAN, A. K.; YARRANTON, H. W.; TAYLOR, S. D. Asphaltene Precipitation from Crude Oils in the Presence of Emulsified Water. **Energy & Fuels**, 26, 6869-6875, 2012.

VAZ, B. G. Petroleômica por FT-ICR MS: **Desvendando a Composição de POlares do Petróleo e Derivados**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

YANG, X.; HAMZA, H.; CZARNECKI, J. Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and their Role in Emulsion Stability. **Energy and Fuels**, 18, 770-777, 2004.

YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J.H. Wather-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 228, 52-63, 2000.

APÊNDICE A

ESPECTROS DE RMN DE ^1H DO RV, FRAÇÃO AH E SUBFRAÇÕES A4 E A10

A porcentagem de hidrogênios aromáticos em cada amostra de asfalto é medida por meio de comparação da integral da região do espectro de RMN ^1H que corresponde aos sinais dos hidrogênios aromáticos (faixa de deslocamentos químicos de 5.0 a 10.0 ppm, subtraindo-se o sinal do clorofórmio deuterado em 7.25 ppm) com a região que apresenta os sinais dos hidrogênios alifáticos (deslocamentos químicos de -0.5 a 5.0 ppm, subtraindo-se o sinal do TMS em 0.0 ppm), de acordo com a ASTM 5292-99.

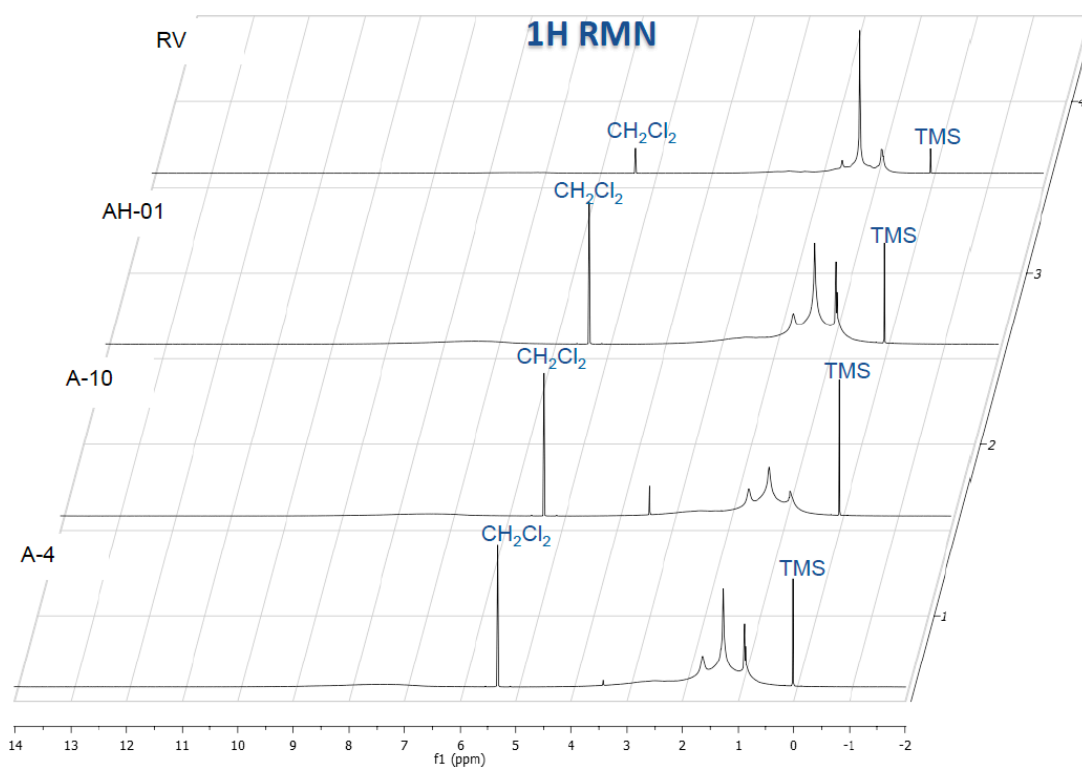


FIGURA A1.ESPECTROS DE RMN ^1H DAS AMOSTRA DE RV E FRAÇÕES ASFALTÊNICAS.